



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

**IMPLEMENTACIÓN DE UNA METODOLOGÍA PARA DETERMINAR
LA CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA DE TENSOACTIVOS DE LA
FAMILIA ECOSURF EH, POR MEDIO DE VOLTAMPEROMETRÍA DE
PULSO DIFERENCIAL.**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

Itzamná Angel Martínez Galarza



CDMX

2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

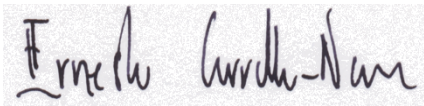
JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Luis Miguel Trejo Candelas.
VOCAL: Profesor: María Cristina Torres Lomelí.
SECRETARIO: Profesor: Ernesto Carrillo Nava.
1er. SUPLENTE: Profesor: Juvenal Flores de la Rosa.
2° SUPLENTE: Profesor: Luis Alejandro Diaz Flores.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 308, EDIFICIO E, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:



Dr. Ernesto Carrillo Nava

SUSTENTANTE:



Itzamná Angel Martínez Galarza

0. Índice.

0. Índice.	III
1. Introducción.	1
1.1 Objetivos.	3
1.2 Justificación.	4
1.3 Hipótesis.	5
2. Marco teórico.	6
2.1 Sonda molecular y tensoactivos.	6
2.2 Micelas.	11
2.3 Voltamperometría cíclica.	25
2.4 Voltamperometría de pulso diferencial.	34
3. Metodología.	39
3.1 Efecto de la dilución.	41
3.2 Determinación de la CMC.	43
4. Resultados y discusión.	44
4.1 Determinación de la electroactividad de los tensoactivos.	44
4.2 Efecto de la dilución de la sonda molecular.	45
4.3 Parámetros para la voltamperometría.	51
4.4 Ecosurf EH-3.	60
4.5 Ecosurf EH-6.	69
4.6 Ecosurf EH-9.	73
4.7 Comparación de los valores de CMC obtenidos y los reportados en la literatura.	77

5. Análisis de la técnica.	80
5.1 Repetibilidad del sistema.	80
5.2 Potencial del pico anódico.	81
5.3 Pendiente del pico.	82
6. Conclusión.	83
6.1 Conclusión general.	83
6.2 Conclusión Ecosurf EH-3.	83
6.3 Conclusión Ecosurf EH-6.	84
6.4 Conclusión Ecosurf EH-9.	84
6.5 Conclusión análisis de la técnica.	85
7. Posibles proyectos y mejora continua de la técnica.	86
8. Bibliografía.	87
9. Apéndice.	94

1. Introducción.

Los tensoactivos son moléculas que tienen una capacidad para auto ensamblarse en agregados moleculares como pueden ser las micelas. Existe una concentración a la cual empieza la formación de estos agregados en la disolución y se le conoce como concentración micelar crítica (CMC).^[1] Es importante conocer esta concentración debido a las muchas aplicaciones que hay y que se pueden desarrollar de estos agregados micelares,^[2] como detergentes, medios para síntesis de ADN,^[3] para la ultrafiltración de aniones,^[4] en procesos de recuperación de petróleo,^[5] como transportadores para la entrega de fármacos,^[6-7] además de muchas estructuras biológicas presentes en los organismos vivos.^[8] Existen diferentes métodos por los cuales se puede determinar la CMC,^[9] por lo general se hace un estudio del cambio de la tensión superficial como resultado del cambio de la concentración del tensoactivo, pero existen otros métodos que siguen a otra propiedad de la disolución para determinar la CMC.^[10] Hasta los años setenta Mukerjee y Mysels reportaron en su trabajo 71 métodos para obtener la concentración micelar crítica, sin embargo, hasta ese momento no se había reportado la voltamperometría cíclica (VAC) y mucho menos la voltamperometría de pulso diferencial (VDP).^[11]

En este estudio se utilizó como objetivo de análisis la familia de tensoactivos poliméricos Ecosurf® EH. Estos tensoactivos salieron al mercado en 2009 y son sintetizados y producidos por The DOW Chemical Company®. El fabricante ha reportado el valor de CMC de estos productos, sin embargo, hay poca información en la literatura sobre valores de CMC determinados por otros grupos de investigación o en otros medios acuosos, por esa razón se estudiarán para obtener más información de ellos e implementar la técnica de VDP en el laboratorio 308 del Departamento de Fisicoquímica de esta facultad para determinar la CMC de estos compuestos.

Debido a que los tensoactivos que se quieren estudiar no son electroactivos (se determinó como parte de los experimentos preparatorios del proyecto), se

requiere de una sonda molecular con la cual se podrá hacer un seguimiento de la reacción REDOX de esta sonda y cómo influye la presencia del tensoactivo en dicha reacción, la sonda empleada fue ferrocianuro de potasio.

Dado que la metodología de la determinación de la CMC por VDP modifica el volumen de la celda debido a las adiciones del tensoactivo, se debe saber si esta alteración afecta a la respuesta al analizar los voltamperogramas. Si hay una modificación debido a la dilución esta podría ser la responsable del comportamiento que se estaría observando al hacer las adiciones, por lo tanto, el comportamiento no estaría asociado a la presencia del tensoactivo y, sobre todo, a la formación de los agregados micelares.

Para corregir este efecto de la dilución se pretendía utilizar un factor de corrección por dilución como se hace en la VAC, sin embargo, este no era congruente en los resultados de la VDP. Se decidió realizar una corrección con un modelo matemático empírico a partir de datos experimentales para saber si el tensoactivo, por ende, los agregados moleculares, efectivamente afectaban a la sonda molecular o solo era el efecto de la dilución.

La voltamperometría de pulso diferencial es una técnica electroquímica principalmente utilizada para la determinación de especies electroactivas en una matriz. Esta técnica detecta menores concentraciones de moléculas electroactivas en comparación con la voltamperometría cíclica. Las mediciones diferenciales discriminan a las corrientes capacitiva y faradaica, y la perturbación al sistema se aplica en una forma de onda que es la suma de una serie de pulsos y una escalera que va desde el potencial inicial hasta el potencial final si se invierte el barrido o un potencial límite si solo se hace el proceso en una dirección. La corriente es tomada justo antes del pulso y cerca del final de este por lo que la corriente resultante no es sólo un valor de intensidad de corriente como en la VAC, sino, una diferencia de intensidad de corriente. La altura de la corriente del pico es directamente proporcional a la concentración de las especies electroactivas presentes en la matriz.

1.1 Objetivos.

Implementar la técnica de voltamperometría de pulso diferencial para la determinación de la CMC de surfactantes en el laboratorio 308 “Biofísicoquímica” del Departamento de Físicoquímica de esta facultad.

- Determinar la concentración adecuada de la sonda molecular para el estudio de la CMC del tensoactivo, buscando emplear la menor cantidad de la sonda molecular posible, pero teniendo una respuesta suficientemente clara para el análisis de los voltamperogramas resultantes.
- Analizar cómo afecta la dilución de la sonda molecular, a la respuesta de la medición debido a los volúmenes de tensoactivo añadido, y determinar un factor de corrección por dilución adecuado para eliminar del análisis de las voltamperometrías resultantes, el efecto de dilución de la sonda molecular.
- Determinar la CMC de los tensoactivos a estudiar, a partir de la dependencia de las propiedades físicoquímicas relevantes a la reacción electroquímica, que sufre la especie electroactiva con la concentración del tensoactivo.
- Generar más datos de CMC de los tensoactivos novedosos Ecosurf EH-3, EH-6 y EH-9.
- Evaluar la repetibilidad del sistema.

1.2 Justificación.

Al desarrollarse una técnica alterna a las ya existentes para determinar la CMC, se obtendrá información actual y original acerca de los tensoactivos analizados. Con esto habrá un registro e información adicional acerca de un uso alternativo de la voltamperometría de pulso diferencial para un fin distinto al del análisis químico de componentes, concepto en el que generalmente se piensa de la técnica.

Por medio de los resultados obtenidos y el desarrollo de la técnica se podrán obtener valores para más tensoactivos y es importante tener en cuenta que estos valores se podrán analizar en una matriz en la cual haya una sonda molecular por lo cual el valor es más aproximado para aplicaciones reales y no solo en una matriz simple como agua/tensoactivo.

Los anfifilos estudiados son de tipo polimérico por lo que esta técnica puede ser utilizada para dicho tipo de tensoactivos, los cuales son ampliamente usados en la industria como parte de formulaciones de diversos productos de higiene personal, o como sustancias con una funcionalidad en específico.

Tener una técnica para este tipo de anfifilos será de gran ayuda, ya que se logró reducir la concentración utilizada para el análisis, por lo que conlleva un menor gasto de materiales a comparación de otra técnicas en donde se requiere una cantidad mayor, como en el caso de la técnica del anillo de Du Noüy.

1.3 Hipótesis.

Se tienen antecedentes de que, al seguir la dependencia de los parámetros electroquímicos asociados a una reacción electroquímica con la concentración de un tensoactivo, mediante voltamperometría cíclica, es posible determinar la CMC de los anfifilos.^[12] Usando una técnica electroquímica cercana, la voltamperometría de pulso diferencial, será posible determinar también la CMC con la ventaja de que tendrá una mayor capacidad de detección a concentraciones menores de sonda molecular.

2. Marco teórico.

2.1 Sonda molecular y tensoactivos.

2.1.1 Ferrocianuro de potasio

El ferrocianuro de potasio es un complejo con la siguiente fórmula química $K_4[Fe(CN)_6]$, en esta especie el hierro tiene un estado de oxidación de $2+$ y un número de coordinación de 6, **Ilustración 1**, su aspecto es un polvo amarillento, a bajas concentraciones no presenta un color a simple vista, su masa molar es 368.343 g/mol ; su punto de ebullición es de 104.2° C y su densidad es 1.886 g/cm^3 .

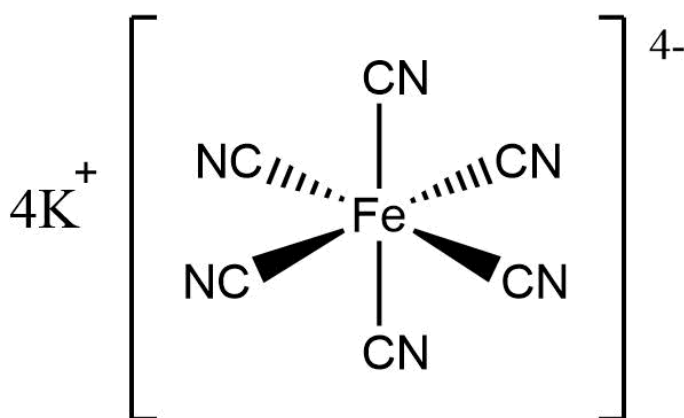


Ilustración 1. Estructura química del ferrocianuro de potasio.

Usos:

El centro metálico es electroactivo, este puede pasar de Fe^{2+} a Fe^{3+} y viceversa, por esta razón se utiliza como un estándar en la voltamperometría debido a la reversibilidad de la reacción redox.^[13] En las reacciones de cinación de bromuros de arilo se utiliza como reactivo para sustituir generalmente los bromuros, por un grupo ciano para así obtener un cianobenceno sustituido.^[14-16]

Es usado como reactivo en la tinción de Perls para detectar hierro no hemático en distintos tipos de tejido, ya que el ferrocianuro de potasio al estar en un medio ácido reacciona con el hierro no hemático y produce una tinción azul debido a que se forma el ferrocianuro férrico o también conocido como azul de Prusia.^[17-18] Se usa

como estabilizador ya que elimina los excesos de hierro y cobre en el vino y esto previene el enturbiamiento debido a las inestabilizaciones coloidales de estos. ^[19]

2.1.2 Tensoactivos.

Los tensoactivos o anfifilos son moléculas con dos regiones, una polar o hidrofílica y otra no polar o hidrofóbica, en la **Ilustración 2** se puede observar un modelo sencillo de una molécula anfifílica.



Ilustración 2. Modelo simple de molécula anfifílica, región hidrofílica o cabeza polar (azul) y región o cola hidrofóbica (naranja).

Estas moléculas tienen la principal cualidad de disminuir la tensión superficial del agua al mezclarse con estas moléculas debido a que se adsorben inicialmente en la interfase. Su principal uso es el de detergente, aunque puede haber más aplicaciones para estas moléculas.

En este trabajo se empleó una familia de tensoactivos comerciales denominados como Ecosurf, y de esta familia se estudió el Ecosurf EH-3, EH-6 y EH-9. Estos tensoactivos fueron comercializados por DOW en 2009 y se clasifican como no iónicos, poliméricos, solubles en agua y son biodegradables. Dentro de sus características podemos encontrar que tienen un bajo olor, ofrecen una buena humectación y eliminan la suciedad aceitosa. Sus usos en general son como detergentes de superficies duras, como aditivos de producción, en procesamiento de textiles y algunos son útiles para la extracción de petróleo.^[20-22] Son una alternativa a los tensoactivos de etoxilato de alquilfenol mejor conocidos como APEO (alkylphenol ethoxylate por su nombre en inglés) los cuales eran usados en la industria textil y de pieles; los APEOs pueden degradarse en alquilfenoles los cuales causan daño a la vida acuática y algunos causan daños a la fertilidad humana o efectos negativos durante el embarazo.^[23]

2.1.3 Ecosurf EH-3

El Ecosurf EH-3 es el tensoactivo más pequeño de la familia que se estudió en este trabajo, tiene una apariencia líquida y un color amarillo paja muy leve, además, no forma espuma.

Este tensoactivo es un 2-Etilhexanol pentapropoxilado y etoxilado con 3 mol de óxido de etileno (**Ilustración 3**).^[24]

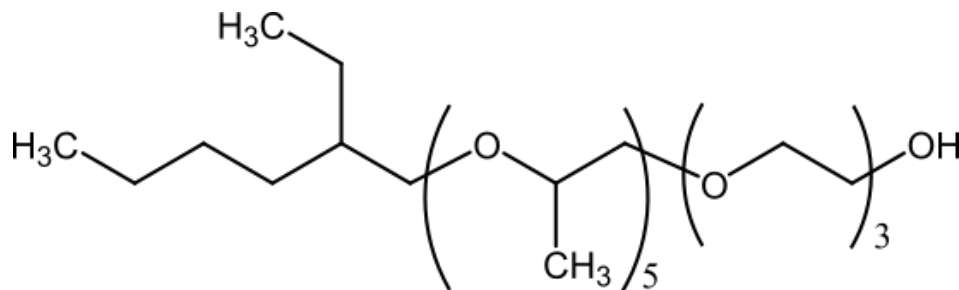


Ilustración 3. Estructura química del tensoactivo Ecosurf EH-3.

Algunas de sus propiedades físicas son: su pH en una disolución acuosa 1% es de 6.2, su densidad a 40° C es de 0.9651 g/ml.^[25]

La CMC a 25° C es de 0.8715 mM proporcionado por DOW Chemicals^[25] y de 0.2215 mM valor obtenido por el método del anillo de Du Noüy^[24] y su tensión superficial es de 30^[25] o 38.45 mN/m.^[24]

Soluble en agua, solventes clorinados y en muchos solventes polares orgánicos. Es estable en presencia de ácidos o bases diluidos y en sales, además es compatible con otros tensoactivos no iónicos y también con aniónicos y catiónicos.

2.1.4 Ecosurf EH-6

Tiene el doble de mol de óxido de etileno a comparación del EH-3 y es un líquido incoloro, este tensoactivo si forma espuma.

Es un 2-Etilhexanol pentapropoxilado y etoxilado con 6 mol de óxido de etileno (**Ilustración 4**).

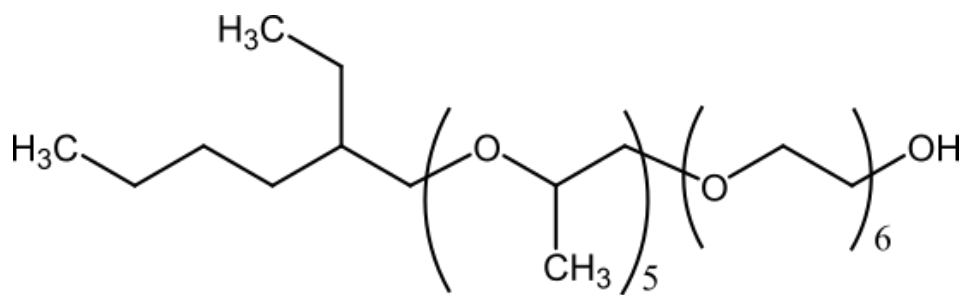


Ilustración 4. Estructura química del tensoactivo Ecosurf EH-6.

Propiedades físicas: pH en una disolución acuosa 1% es de 6.2, su densidad a 40° C es de 0.9897 g/ml.

La CMC a 25° C es de 1.3384 mM proporcionado por DOW Chemicals^[26] y de 0.2580 mM valor obtenido por el método del anillo de Du Noüy^[24] y su tensión superficial es de 30 ^[26] o 43.95 mN/m.^[24]

Soluble en agua, solventes clorinados y en muchos solventes polares orgánicos. Es estable en presencia de ácidos o bases diluidos y en sales, además es compatible con otros tensoactivos no iónicos y también con aniónicos y catiónicos.

2.1.5 Ecosurf EH-9

Es un líquido incoloro a ligeramente amarillo, claro a ligeramente brumoso y forma espuma.

Es un 2-Etilhexanol pentapropoxilado y etoxilado con 9 mol de óxido de etileno (*Ilustración 5*).

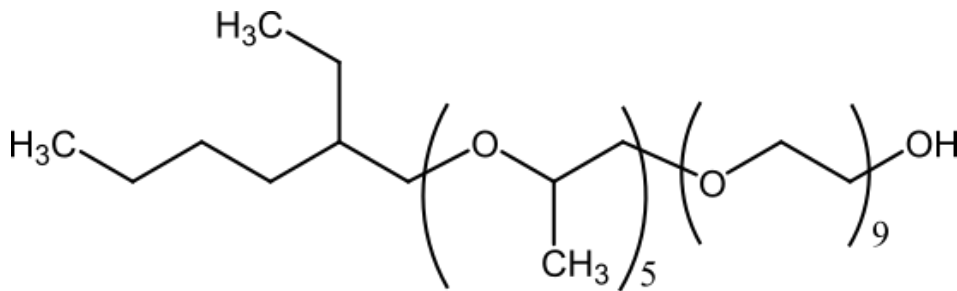


Ilustración 5. Estructura química del tensoactivo Ecosurf EH-9.

Propiedades físicas: pH en una disolución acuosa 1% es de 6.2, su densidad a 40° C es de 1.0157 g/ml.

La CMC a 25° C es de 1.3078 mM proporcionado por DOW Chemicals^[27] y de 0.2285 mM valor obtenido por el método del anillo de Du Noüy^[24] y su tensión superficial es de 31^[27] o 43.00 mN/m.^[24]

Soluble en agua, solventes clorinados y en muchos solventes polares orgánicos. Es estable en presencia de ácidos o bases diluidos y en sales, además es compatible con otros tensoactivos no iónicos y también con aniónicos y catiónicos.

2.2 Micelas.

La micela es la estructura de agregados moleculares más sencilla y estudiada.

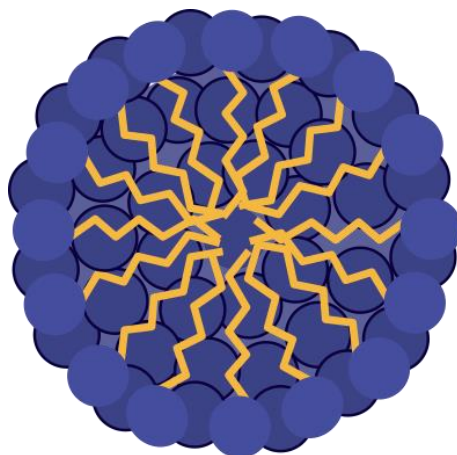


Ilustración 6. Modelo simplificado de micela en donde la región hidrofóbica está contenida al interior y la región hidrofílica está al exterior.

- Tienen a tener una geometría esférica.
- Participan de 30 a 100 moléculas de anfífilo en su construcción.
- Tienen un diámetro de 3 a 6 nm, pero depende del tamaño de la molécula de tensoactivo.
- El tamaño de la micela no es único y sigue una distribución de población gaussiana.
- Estos agregados moleculares fueron propuestos por primera vez en 1936 por Hartley.^[28 - 29]

2.2.1 Formación de agregados.

La capacidad de auto asociación es otra propiedad fundamental de los anfífilos en solución. El proceso de asociación de las moléculas anfífilas, es un fenómeno físico, por tanto, los agregados coloidales pueden cambiar de tamaño o la forma de su microestructura en respuesta a pequeños cambios en la concentración, en el contenido de sal, en la temperatura, pH y presión.

Al aumentar la concentración de un anfífilo en la fase continua, se produce rápidamente la saturación del área interfacial, de tal modo que el número de

moléculas disueltas tiende a aumentar. A partir de cierta concentración, llamada concentración micelar crítica (CMC), el tensoactivo produce estructuras de asociación llamadas micelas (**ilustración 6**).

Una micela contiene un cierto número de moléculas del tensoactivo a esto se le conoce como número de agregación promedio (N_{ag}). No todas las micelas del mismo anfífilo tienen el mismo número de moléculas ya que pueden tener más o menos, hay una polidispersidad. La distribución de los números de agregación sigue una distribución de población gaussiana con una desviación estándar ($\Delta N_{ag} \approx (N_{ag})^{1/2}$).^[30] Los agregados no poseen un tamaño ni número de agregación único.

2.2.2 Interacción hidrofóbica.

La formación de agregados de anfífilo puede ser vista como un compromiso entre la tendencia de las cadenas de alquilo a evitar el contacto con el agua y la fuerte afinidad de los grupos polares al agua.^[30]

Algunas moléculas van a estar en el seno del disolvente y otras en la superficie de la interfase con una orientación que será determinada por la región de la molécula, en el caso de que el disolvente sea polar la región hidrofílica, en el caso de que el disolvente sea agua, tendrá una mayor afinidad a estar en esta dirección y la parte hidrofóbica tendrá una preferencia a la fase no polar o el aire. Si agregamos más tensoactivo, las moléculas se adsorben en las paredes y si se tiene una concentración lo suficientemente grande se logra detectar la formación de micelas (**ilustración 7**). Las micelas se articulan y desarticulan de forma permanente.

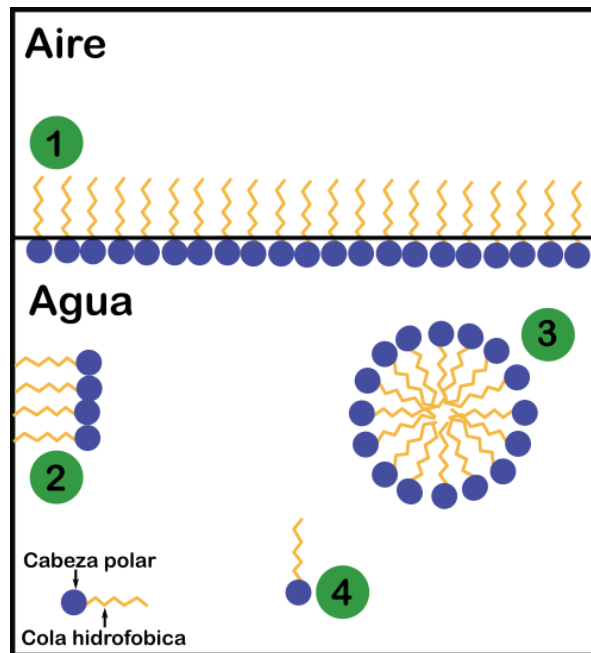


Ilustración 7. Distribución del anfífilo en la solución. 1) Anfífilos en la interfase aire/agua. 2) Anfífilos adsorbidos en las paredes. 3) Agregado micelar. 4) Anfífilo en el seno del disolvente.

El sistema es dinámico y el tiempo de residencia de una molécula de anfífilo en la micela depende de la estructura del mismo, por ejemplo, en el decilsulfato es de 0.5 microsegundos y en el dodecilsulfato es de 6 microsegundos y en el tetradecilsulfato 83 microsegundos.^[30] Mientras más larga la cadena, más tiempo de residencia en el agregado. El sistema es dinámico y el tiempo de residencia de una molécula de anfífilo en la micela depende de la estructura de este.

2.2.3 Concentración micelar crítica (CMC).

La concentración a la cual los segmentos de anfífilo interaccionan para auto ensamblarse y formar estructuras de asociación (micelas) en el medio acuoso, se le llama concentración micelar crítica (CMC).

La CMC es característica para cada anfífilo, depende de su composición química y estructura. A medida que sea mayor la cadena hidrocarbonada a menores concentraciones se alcanza la concentración donde las interacciones entre las moléculas del tensoactivo se vuelven lo suficientemente fuertes como para formar

una micela y por tanto, el valor que tendrá la CMC será menor con respecto a un tensoactivo de cadena hidrocarbonada más corta.

La CMC se puede detectar como la concentración a la cual ocurre el máximo cambio de pendiente en la curva, donde se representa alguna propiedad fisicoquímica en función de la concentración total de anfífilo. Debido a que la mayoría de las propiedades físicoquímicas de las disoluciones de anfífilos cambian drásticamente en la CMC, se puede estimar siguiendo la variación de una propiedad físicoquímica (**ilustración 8**) como la tensión superficial, conductividad eléctrica, presión osmótica, fluorescencia, etc. con la concentración del tensoactivo.

En la actualidad existen diferentes métodos para la determinación de la concentración micelar crítica: tensiometría, conductimetría, viscosimetría, absorbancia, electroforesis capilar, entre otros. Los métodos aplicables dependen de la naturaleza del tensoactivo.

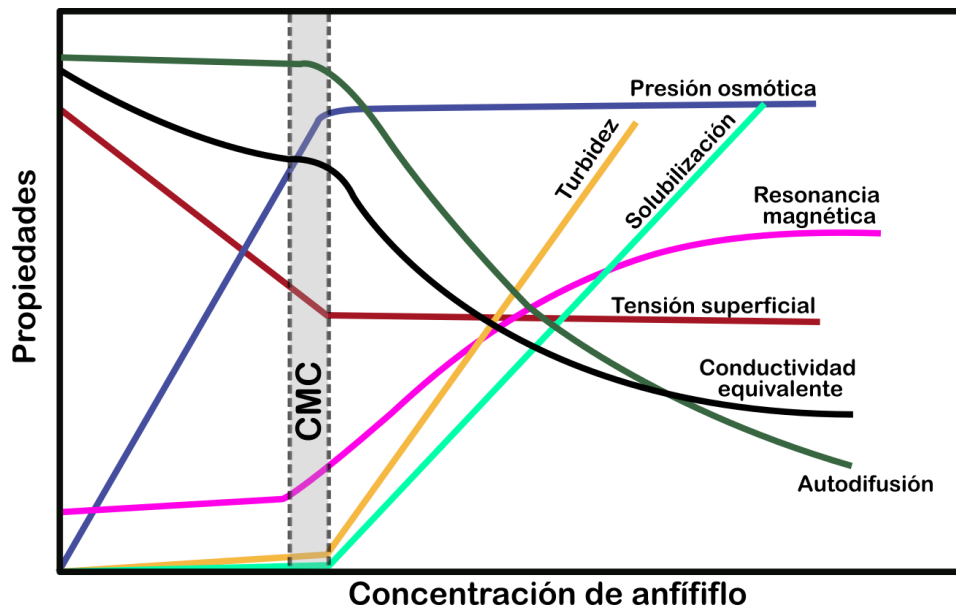


Ilustración 8. Esquema que muestra como la formación de agregados micelares afecta a diferentes tipos de propiedades y como la CMC está en un intervalo de valores dependiendo de la propiedad usada para determinarla.

A concentraciones bajas muchas propiedades fisicoquímicas como los mismos coeficientes de difusión, actividades, turbidez, conductancia, tensión superficial y características del espectro de RMN indican que no hay una apreciable agregación de los surfactantes. A una concentración por encima de la CMC estas propiedades tienen un cambio, esto es indicativo de que está iniciando una asociación extensiva con los agregados.

La CMC es usualmente determinada experimentalmente graficando alguna propiedad como función de la concentración y extrapolando los resultados a bajas y altas concentraciones a un punto de intersección. El valor obtenido depende del tipo de representación usada, así como de la propiedad fisicoquímica que se consideró para hacer el experimento.

2.2.4 La estructura química y su efecto en la concentración micelar crítica.

Longitud de la cadena hidrocarbonada: La dependencia de la CMC con el número de átomos de carbono (n_c) en la cadena alquilo para muchas clases de anfifilos puede ser descrita como:

$$\log CMC = a - bn_c \quad \text{Ec.1}$$

Donde a y b son constantes. n_c es el número de carbonos presentes en la cadena y $\log CMC$ es el logaritmo base 10 de la concentración micelar crítica. Para sistemas no iónicos y zwitterionicos el valor de b es cercano a 0.5 mientras que en tensoactivos iónicos es generalmente entre 0.29 – 0.30. Si hay presencia de una sal b incrementa su valor en el caso de los anfifilos iónicos. ^[30] De manera general mientras aumente el número de carbonos la CMC disminuye.

Estructura de la cadena hidrocarbonada: La introducción de enlaces dobles ha sido estudiada y se obtienen resultados que muestran que la CMC se incrementa en comparación con los compuestos n-alquilo semejantes. Para los compuestos de sulfatos de alquilo de sodio, la CMC aumenta dependiendo de si el grupo sulfato se mueve a la posición terminal. La adición de un anillo de aromático provoca una disminución del valor de la CMC. La sustitución de grupos polares en la cadena

alquilo causa un incremento de la CMC, en especial la introducción de grupos OH, incrementa considerablemente la CMC. [30]

Cadenas fluoro carbonadas: Mientras que los compuestos perfluorados tienen una CMC muy baja en comparación con los anfifilos hidrocarbonados correspondientes, la fluoración parcial incrementa la CMC.

Grupo químico o funcional de la cabeza polar: La mayor influencia viene de la carga del grupo polar, por lo tanto, los valores de CMC para determinadas longitudes de cadenas alquilo, son mucho menores para anfifilos no iónicos que para los iónicos. Los valores de los anfifilos zwitterionicos están en medio de estos dos e incluso hay pequeñas diferencias entre los anfifilos iónicos dependiendo del grupo de cabeza. Para los anfifilos no iónicos, el valor de la CMC es afectado debido al tamaño y la naturaleza del grupo hidrofílico. Para los anfifilos iónicos, el valor de la CMC incrementa con la introducción de un grupo iónico adicional debido a que incrementaría su afinidad a la fase polar. [30]

Contraión: La CMC disminuye con el incremento del tamaño del ion. Para los cationes el efecto es más pronunciado. Los aniones orgánicos disminuyen marcadamente la CMC. [31]

2.2.5 Variación de la CMC con parámetros intensivos o con la adición de moléculas ajenas.

Temperatura: La CMC puede incrementar o disminuir con el incremento de la temperatura o puede mostrar un mínimo pronunciado. Esto se debe a que existe una dependencia de la temperatura con el tamaño de la micela. Para anfifilos iónicos parece que hay una tendencia general de formar micelas más grandes que las esféricas y su tamaño incrementa con el descenso de temperatura, a pesar de que la CMC no es tan sensible a los cambios de temperatura. Para los anfifilos no iónicos está usualmente establecido que el tamaño de la micela incrementa con el incremento de temperatura.

Presión: La dependencia de la presión en la CMC es débil incluso en altas presiones.

Adición de un electrolito simple: Para los anfifilos no iónicos el efecto de una sal inorgánica es pequeño, pero para un anfífilo iónico el efecto es grande. Si una sal del contraión es agregada, habrá una disminución de la CMC, para sistemas iónicos corresponde generalmente a una relación lineal entre el logaritmo de la CMC y el total de la concentración del contraión. Para iones divalentes, la pendiente del gráfico de log CMC contra la concentración del contraión es la mitad que la de un ion monovalente.^[30]

Adición de anfifilos y no electrolitos: La adición de alcoholes disminuye la CMC, pero el efecto incrementa considerablemente si se utiliza del etanol al decanol. En el caso de los hidrocarburos se encontró que la CMC disminuye. Sustancias hidrofóbicas fuertes como el dioxano y la urea a altas concentraciones incrementan la CMC o incluso inhiben la formación de micelas. La adición de otros anfifilos generalmente da CMC entre los valores de CMC de ambos compuestos.^[30]

2.2.6 Solubilidad de los anfifilos, el fenómeno de Krafft.

Para los anfifilos la fuerte asociación cooperativa produce una peculiar dependencia de la temperatura sobre la solubilidad. La solubilidad es baja a bajas temperaturas, pero incrementa dramáticamente alrededor de cierta temperatura, cuando la curva de solubilidad y la curva de CMC se cruzan se le denomina punto de Krafft o temperatura de Krafft (*ilustración 9*).

A bajas temperaturas, la baja solubilidad del anfífilo determina la solubilidad total, mientras que a temperaturas más altas cuando la solubilidad del anfífilo ha alcanzado la CMC, se determina por la solubilidad de la micela, que es mucho mayor. El fenómeno de Krafft a menudo se caracteriza por una temperatura micelar crítica, TMC.^[30]

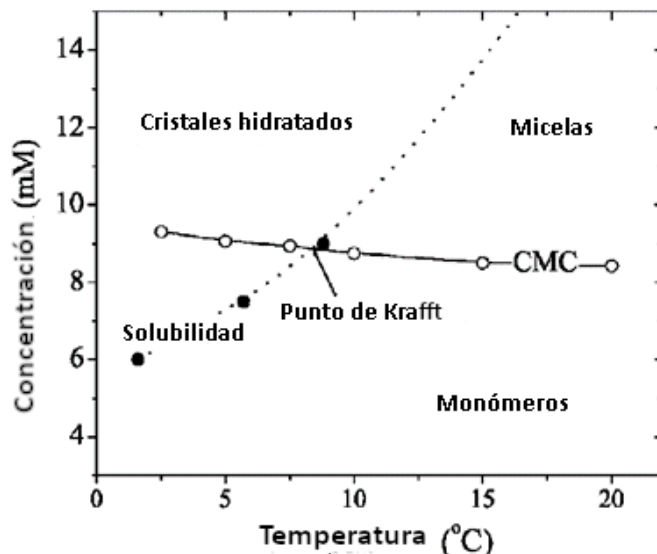


Ilustración 9. Solubilidad y CMC contra temperatura para el dodecil sulfato de sodio (DSS) en agua (imagen modificada de la original). [32]

2.2.7 Propiedades fisicoquímicas de soluciones de anfífilos.

Debido a las micelas, hay una gran fluctuación en el índice de refracción en la solución derivada en una alta turbidez. La viscosidad empieza a incrementar por arriba de la CMC, debido a esto podemos deducir que la viscosidad de una solución coloidal puede darnos información del tamaño y la forma de las partículas.

La conductancia eléctrica nos muestra una dependencia débil a concentraciones mayores o menores a la del valor de la CMC, esto corresponde a una disminución en la conductancia equivalente. El número de transporte del ion del anfífilo se eleva bruscamente en la CMC mientras que la del contraión se hace negativa.

La auto difusión de los componentes es fuertemente afectada por la formación de micelas en la solución. Esto aplica para el anfífilo, el contraión, el agua, y las moléculas solubilizadas.

La actividad del contraión de la solución de anfífilo aumenta linealmente con la concentración por encima de la región de la CMC mientras que tienen un incremento lento por encima de la CMC.

2.2.8 Aspectos especiales de anfifilos no iónicos.

Para estos anfifilos, las repulsiones en el grupo de cabeza dentro de las micelas son muy pequeñas en comparación a los iónicos, y se pueden observar diferencias importantes entre ambas clases de anfifilos. Una diferencia importante recae en que los valores de CMC son casi 100 veces más pequeños para anfifilos no iónicos que para los iónicos con la misma longitud de cadena.

Una característica llamativa de los anfifilos no iónicos es el fenómeno de nube. Cuando la temperatura de una solución micelar es incrementada, la turbidez de pronto (en el punto de nube) incrementa y si se sigue a altas temperaturas ocurre una separación de fases. La concentración de saturación del anfífilo por encima del punto de nube corresponde aproximadamente a la CMC. [30]

2.2.9 Análogos de cadena corta de anfifilos y otros anfifilos que no forman micelas.

Como se ha inferido hasta el momento, las micelas son agregados con una forma y comportamiento específicos, como que se forman bajo una fuerte asociación cooperativa, pero los agregados moleculares no están restringidos a solo la formación de micelas.

Los anfifilos pueden comportarse de maneras diferentes, podría ser de gran utilidad distinguir tres casos:

- **Formación de pequeños agregados.**

Mientras que los anfifilos con una cadena de n-alquilo de 8 o más átomos de carbono normalmente muestran la formación de micelas, este no es el caso de sus homólogos con cadenas más pequeñas. Mediciones potenciométricas han demostrado la formación de pequeños agregados para alcanos de sodio, los cuales no forman micelas sin embargo existe la formación de pequeños agregados antes de la formación de micelas y a este fenómeno comúnmente es conocido como agregación pre-micelar.

- **Agregación progresiva no cooperativa o débil.**

La agregación de sales biliares ocurre en una asociación progresiva a lo largo de un intervalo amplio de concentración en el cual no existe una concentración crítica. Se ha teorizado que existe una asociación primaria de pequeños agregados por medio de interacciones hidrofóbicas y una agregación secundaria de los primeros agregados por puentes de hidrogeno.

- **Agregación inexistente en soluciones acuosas, pero existente en fases diferentes.**

La distinción entre la asociación micelar y no micelar podría no ser siempre clara inmediatamente de datos experimentales debido a que existen otros tipos de agregados que no se forman bajo las condiciones usuales que se usan en el estudio de las micelas. Anfifilos como la lecitina o el aerosol OT no forman micelas en soluciones acuosas y por lo tanto tienen una baja solubilidad en agua, sin embargo, bajo la presencia de un solubilizante y agua estos anfifilos son capaces de formar micelas inversas con un núcleo de agua. [30]

2.2.10 Mezcla de anfifilos.

Existen múltiples casos prácticos en el que es importante la adición de uno o más componentes adicionales, dependiendo de la naturaleza de lo que se adicionó se pueden ver efectos diferentes. Para la mezcla de anfifilos no iónicos: [30]

$$CMC = \frac{\sum_i X_i (CMC)_i^2}{\sum_i X_i (CMC)_i}$$

Ec.2

Donde X_i es la cantidad relativa de anfifilo "i" y CMC es la concentración micelar crítica. Para los anfifilos iónicos los efectos electrostáticos hacen una ecuación equivalente, pero más compleja.

Las mezclas de anfifilos iónicos y no iónicos no son ideales, en el supuesto de que la mezcla ideal debería ser de anfifilos con una estructura similar para así utilizar la (Ec. 2) o su equivalente para anfifilos no iónicos, pero es claro que se pueden formar

micelas mixtas. Esta evidencia fortalece la tesis de que las fuerzas motrices básicas de la formación de las micelas son las mismas para ambos tipos de sistemas.

Otro tipo de micelas mixta no ideal es obtenida cuando se hace una mezcla de anfifilos aniónicos y catiónicos. En concentraciones equimolares se pueden formar micelas neutrales y la CMC disminuye drásticamente, además hay un incremento en la tendencia de formar agregados moleculares en forma de rodillo.

Cuando una sustancia semi polar o no polar es añadida a un sistema micelar los aditivos son solubilizados en las micelas. La presencia de una molécula solubilizada en la micela reduce la actividad del anfífilo en el agregado. Esta es una consecuencia natural de que la CMC (con respecto a la concentración del anfífilo) es disminuida. [30]

2.2.11 Estructura de agregados.

Los anfifilos no solo forman micelas, también pueden formar cilindros, rodillos, bicapas, elipsoides, micelas globulares, toroidales y también micelas invertidas. [33] Esto se debe a la razón de empaquetamiento (N_s) el cual es un valor importante que nos da información acerca de la estructura permitida de un agregado molecular y se define como: [34]

$$N_s = \frac{V_c}{L_c \sigma_A} \quad \text{Ec.3}$$

Donde V_c es el volumen de la parte hidrofóbica del anfífilo, L_c es la longitud de la cadena hidrocarbonada y σ_A es el área efectiva del grupo funcional o químico de la cabeza.

Para obtener el valor de V_c es necesario realizar la siguiente metodología:

Se puede obtener el volumen estimado para cadenas hidrocarbonadas de la siguiente manera: El volumen de los alcanos sin ramificaciones (v) **Ec. 4**, es la suma del producto del número de metilenos (nc) por el volumen de estos ($nc \cdot v_{CH_2}$), más el doble producto de los extremos del grupo metilo ($2v_{CH_3}$). [34]

$$v = (nc \cdot v_{CH_2}) + 2v_{CH_3} \quad \text{Ec.4}$$

Usando los valores de densidad (ρ) y masa molar (MM) de dos moléculas diferentes de hidrocarburo y el número de Avogadro (NA) se puede escribir como:

$$\rho = \frac{MM/NA}{(nc \cdot v_{CH_2}) + 2v_{CH_3}} \quad \text{Ec.5}$$

Donde el cociente es igual a v por lo que si se despeja se obtiene:

$$v = (nc \cdot v_{CH_2}) + 2v_{CH_3} = \frac{\frac{MM}{NA}}{\frac{\rho}{1}} = \frac{MM}{\rho \cdot NA} \quad \text{Ec.6}$$

Para ejemplificar como se realizaría un cálculo del volumen de la cadena se utilizará al n-hexano y al n-dodecano debido a la semejanza de su cadena con el dodecil sulfato de sodio y el octil sulfato de sodio y con los cuales se planteará un sistema de ecuaciones para finalmente obtener los valores del volumen de los metilenos y el grupo metilo:

Para el n-hexano

$$\begin{aligned} ((4)v_{CH_2}) + 2v_{CH_3} &= \frac{86.18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{(654.8 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3})(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})} \left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \right) \\ &= 2.1855315 \times 10^{-28} \text{ m}^3 \left(\frac{10^9 \text{ nm}}{1 \text{ m}} \right)^3 = 0.21855315 \text{ nm}^3 \end{aligned} \quad \text{Ec.7}$$

Para el n-dodecano

$$\begin{aligned} ((10)v_{CH_2}) + 2v_{CH_3} &= \frac{170.34 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{(748.7 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3})(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})} \left(\frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \right) \\ &= 3.7780531 \times 10^{-28} \text{ m}^3 \left(\frac{10^9 \text{ nm}}{1 \text{ m}} \right)^3 = 0.37780531 \text{ nm}^3 \end{aligned} \quad \text{Ec.8}$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones donde $x = v_{CH_2}$, $y = v_{CH_3}$ entonces:

$$\begin{aligned} 4x + 2y &= 0.2185 \\ 10x + 2y &= 0.3778 \\ x &= 0.026542; y = 0.056192 \end{aligned} \quad \text{Ec.9}$$

Tomando en cuenta el número de carbonos como parámetro se obtiene que la ecuación para el volumen de la parte hidrofóbica lineal de un anfífilo es:

$$V_c = (0.026542nc + 0.056192)nm^3 \quad \text{Ec.10}$$

La longitud (LC) puede ser estimada como: ^[34]

$$L_c \approx (0.127nc + 0.15)nm \quad \text{Ec.11}$$

La constante 0.127 nm es la longitud de enlace carbono-carbono (0.154 nm) proyectada en la dirección de la cadena alquilo toda en configuración trans. El 0.15 nm es el radio de van der Waals del grupo terminal metilo menos 0.127. ^[34]

El valor de σ_A es problemático ya que depende del tipo de anfífilo. Para anfífilos iónicos el valor de σ_A depende de las concentraciones del electrolito y el anfífilo, en este caso, el parámetro del anfífilo tiene una utilidad limitada para una descripción cuantitativa.

Para anfífilos no iónicos y zwitterionicos σ_A es relativamente insensible a condiciones externas y es un parámetro característico del anfífilo, sin embargo, sigue siendo algo complicado hacer un cálculo a priori. ^[34]

La razón de empaquetamiento (N_s) se relaciona con la geometría de la molécula y la curvatura permitida de los agregados formados. Valores pequeños de N_s implican agregados altamente curvados. Para ilustrar esto, en la **ilustración 10** se pueden observar cómo influyen los parámetros en figuras geométricas simples:

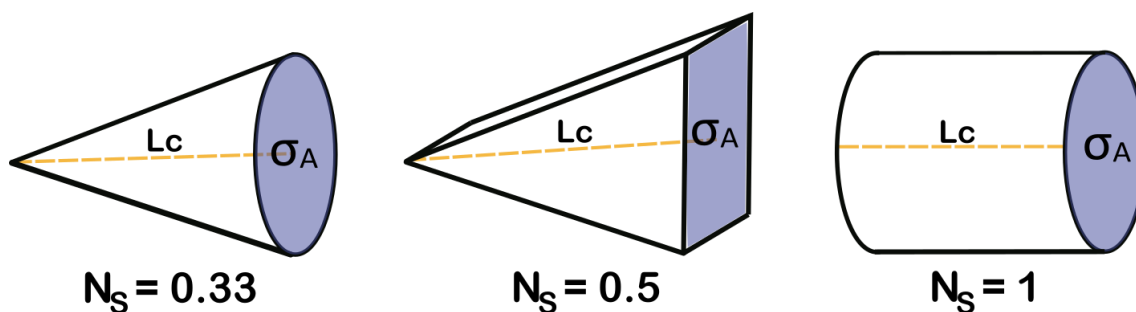


Ilustración 10. Razón de empaquetamiento de algunas formas geométricas con parámetros de anfífilos.

Algunas de las formas permitidas de los agregados según el valor de la razón de empaquetamiento se enlistan en la **Tabla 1**.

Forma del agregado	N_s	Ejemplos
Esférica	≈ 0.33	Anfifilos cargados a bajas concentraciones de sal.
Cilíndrica o de rodillo	≈ 0.5	Anfifilos cargados a altas concentraciones de sal, no iónicos y zwitterionicos.
Bicapas	$\approx 0.5 - 1$	Lípidos.
Vesículas	Poco menor de 1	
Bicapas planares	$=1$	Lípidos a altas concentraciones.
Inversas		Anfifilos con áreas muy pequeñas como el colesterol y en disolventes no polares.

Tabla 1. Algunos agregados que se pueden formar y el valor aproximado de la razón de empaquetamiento. [34]

2.3 Voltamperometría cíclica.

La voltamperometría cíclica es una técnica utilizada principalmente en la Química Analítica para determinar la concentración de algún compuesto, hacer seguimiento de reacciones electroquímicas químicas o para determinar el potencial estándar de algún par redox. [35]

La voltamperometría cíclica consta de una perturbación en un sistema, y el registro de la respuesta en forma de un voltamperograma. La perturbación es una diferencia de potencial lineal con forma de onda triangular, se realiza un barrido de potencial como función del tiempo entre dos valores por ejemplo de 0.80 V a - 0.20 V (**Ilustración 11**) una vez que el potencial llegue a - 0.20 V se hace una inversión del barrido al potencial inicial de tal forma que se haga un barrido en ambas direcciones.

La velocidad se mantiene constante al momento de incrementar y disminuir el potencial y se ve reflejada en la pendiente de la onda triangular, a esta velocidad o pendiente se le conoce como velocidad de barrido, esta controla la rapidez de potencial aplicado en el barrido. Se pueden realizar uno o varios ciclos, un ciclo se define como la cantidad de veces que se pasa por el mismo potencial inicial. [36]

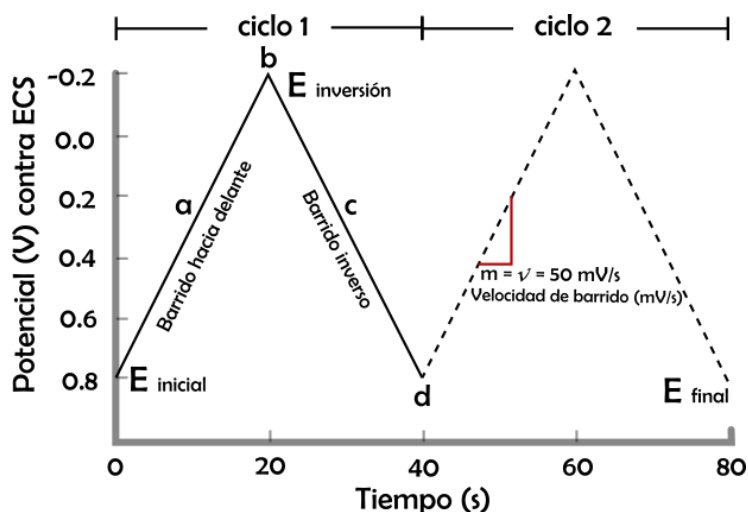


Ilustración 11. Representación grafica de la perturbacion en un trabajo de voltamperometria. (ECS) Electrodo de Calomel Saturado. Modificado de la original. [36]

La respuesta es la evolución en la intensidad de corriente que se mide por medio del electrodo de trabajo, esta corriente es graficada contra el potencial y a esto se le llama voltamperograma.

Para una reacción reversible la forma de un voltamperograma está bien definida y se pueden obtener ciertos parámetros de este como los valores de potencial en donde se encuentren los máximos. La intensidad de corriente de los picos anódicos y catódicos es proporcional a la concentración de la especie electroactiva.

Existen dos convenciones para poder leer los voltamperogramas: La convención de la IUPAC en la que las corrientes por arriba son las de oxidación (traza anódica) y por debajo son las de reducción (traza catódica), y en referencias o trabajos realizados en Estados Unidos se utiliza de forma inversa la convención de IUPAC, (rotando 180° el voltamperograma, **Ilustración 12**).

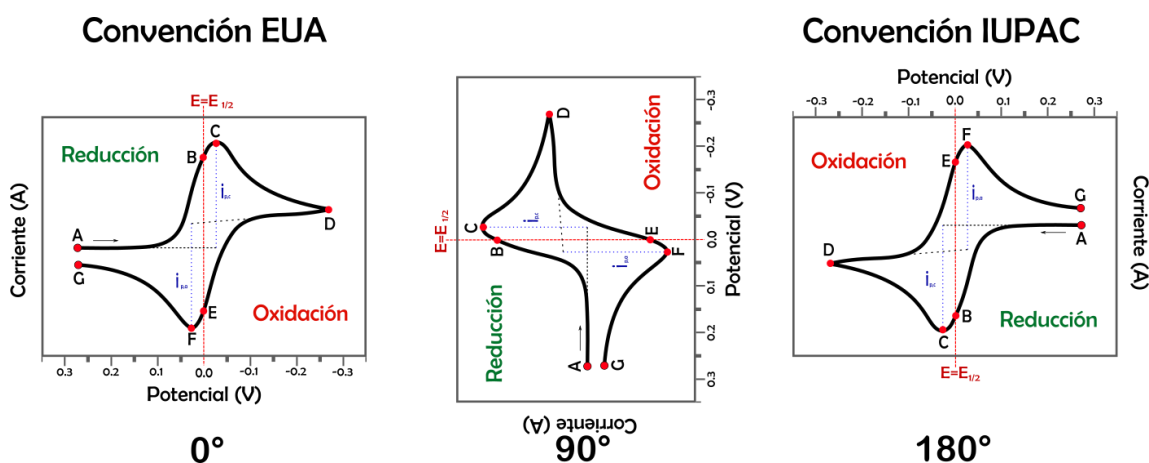


Ilustración 12. Imagen que muestra como se rota el voltamperograma para obtener ambas convenciones, IUPAC y EUA.

Para entender más acerca de la información que nos brinda un voltamperograma se puede analizar un voltamperograma de un sistema en equilibrio de ferroceno (Fc^+) y ferroceno (Fc) (**Ilustración 13**)^[37] en este ejemplo se utiliza la convención de IUPAC.

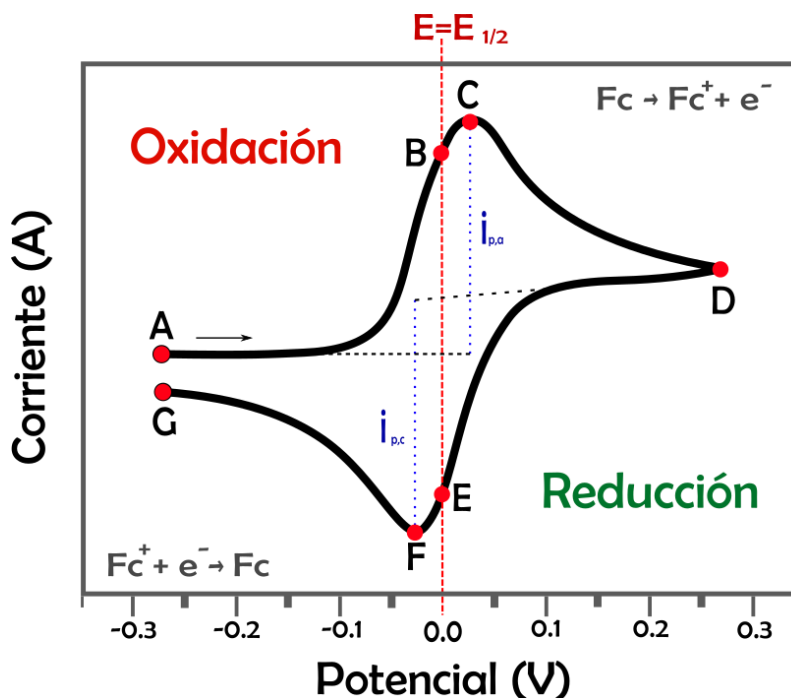


Ilustración 13. Voltamperograma del ferrocenio (Fc^+) y ferroceno (Fc)

A medida que el potencial se barre positivamente (anódicamente) del punto **A** al **D**, $[Fc^+]$ se va incrementando cerca del electrodo de trabajo a medida que se oxida a Fc . En el punto **C**, donde se observa la corriente anódica máxima ($i_{p,a}$), la corriente está dictada por la entrega de Fc^+ adicional a través de la difusión de la solución.

El volumen de la disolución en la superficie del electrodo que contiene al Fc oxidado, llamado capa de difusión, continuará creciendo durante todo el barrido. Esto hace más lento el transporte de masa de Fc al electrodo. Por lo tanto, al hacer el barrido a potenciales más positivos, la velocidad de difusión de Fc^+ desde la solución a la superficie del electrodo se vuelve más lenta, lo que resulta en una disminución de la corriente a medida que continúa el barrido (**C** a **D**).

Cuando se alcanza el potencial de inversión (**D**), la dirección de barrido se invierte y el potencial se barre en la dirección negativa (catódica). Mientras se agota la concentración de Fc en la superficie del electrodo, la concentración de Fc^+ en la superficie del electrodo aumenta, satisfaciendo la ecuación de Nernst (**Ec. 12**). La Fc^+ presente en la superficie del electrodo se reduce de vuelta a Fc a medida que el potencial aplicado se vuelve más negativo. En los puntos **B** y **E**, las

concentraciones de F_c y F_c^+ en la superficie del electrodo son iguales, siguiendo la ecuación de Nernst, $E = E_{1/2}$. Esto corresponde al potencial medio entre los dos picos observados (**C** y **F**) y proporciona una sencilla manera de estimar el E° para una transferencia de electrones reversible, como se señaló anteriormente. Los dos picos se separan debido a la difusión del analito hacia y desde el electrodo. En el punto **F**, se observa la corriente catódica máxima ($i_{p,c}$) y en el punto **G** termina el barrido.^[37]

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \right) \quad \text{Ec.12}$$

Ecuación de Nerst (**Ec. 12**) donde: E , es el potencial (V); E° , es el potencial estándar (V); R es la constante de los gases ideales ($8.314472 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T , es la temperatura (K); n , es el número de electrones intercambiados durante la reacción; F , es la constante de Faraday ($96,487 \text{ J} \cdot \text{V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$); $[Ox]$, es la concentración de la especie oxidada y $[Red]$, es la concentración de la especie reducida.

2.3.1 Instrumentación.

La voltamperometría cíclica consta de 5 partes, un generador de forma de onda, un potencióstato, una celda electroquímica que contiene tres electrodos, uno de trabajo, uno de referencia y uno auxiliar, un convertidor de corriente a voltaje y una grabadora u osciloscopio (ahora una interfase digital) y está dispuesto como se muestra en la **ilustración 14**.^[36]

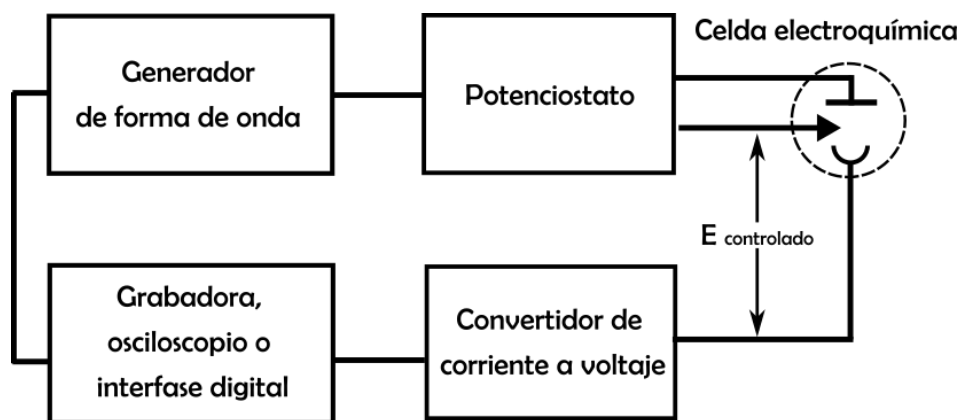


Ilustración 14. Esquema de la instrumentación para realizar una voltamperometría cíclica.

El generador de forma de onda produce una señal de excitación, el potencióstato aplica esa señal a una celda electroquímica, el convertidor de corriente mide la corriente resultante y una grabadora u osciloscopio nos muestra el voltamperograma.

El potencióstato aplica el potencial deseado entre el electrodo de trabajo y de referencia, en el electrodo de trabajo es en donde la electrolisis de interés ocurre. La corriente requerida para mantener la electrolisis en el electrodo de trabajo es dada por el electrodo auxiliar. Este arreglo previene que corrientes largas pasen por el electrodo de referencia y por lo cual podría cambiar su potencial, esto no es deseable.

Los datos eran obtenidos usualmente por graficadores XY a velocidades de barrido menores de 500 mV/s y en osciloscopios a velocidades mayores.

La celda electroquímica consiste en un contenedor de vidrio, los electrodos y cuenta con una tapa con hoyos para introducir los electrodos y una manguera (**Ilustración 15**). La técnica requiere que no esté presente el oxígeno en la solución debido a que este es una especie electroactiva que puede producir una reacción parasita que altere los valores esperados al incrementarse o no tener una buena definición en el perfil del voltamperograma, por lo tanto, se burbujea un gas inerte en este caso nitrógeno para remover el oxígeno y mantener a la celda libre de este. ^[38]

2.3.2 Los electrodos.

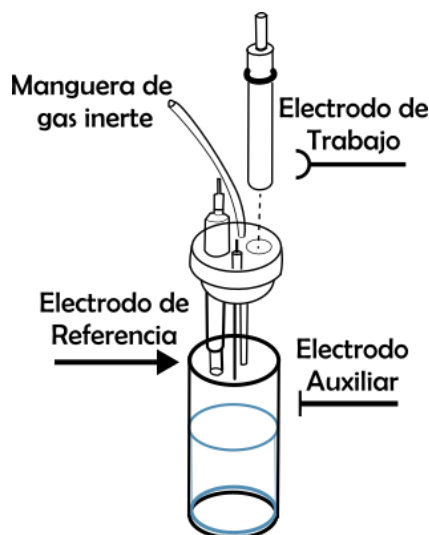


Ilustración 15. La celda electroquímica y sus componentes.

El electrodo de referencia es un electrodo que tiene un potencial de equilibrio estable y bien definido. Es usado como un punto de referencia en contra del potencial de otros electrodos para que puedan ser medidos en una celda electroquímica.

Estos electrodos de referencia generalmente están separados de la solución por una frita porosa (la frita cerámica se obtiene fundiendo materias primas en un horno de fusión a elevada temperatura (1350 – 1550° C). El material fundido es enfriado rápidamente bien mediante un proceso de laminado o bien mediante inmersión brusca en agua, lo que lo transforma en un sólido fragmentado que es prácticamente insoluble en agua y en los ácidos y bases de uso más corriente).

El electrodo de referencia es típicamente un electrodo saturado de calomel o SCE (por sus siglas en inglés) o de Ag/AgCl.

El electrodo auxiliar tiene participación cuando un potencial es aplicado al electrodo de trabajo sea de reducción u oxidación del analito y entonces la corriente empieza a fluir, el propósito del electrodo auxiliar es completar el circuito eléctrico, la corriente es grabada como un flujo de electrones entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar.

Para asegurar que la cinética de la reacción que ocurre en el electrodo auxiliar no inhibe las que ocurren en el electrodo de trabajo, el área del electrodo auxiliar debe ser mayor que la superficie del electrodo de trabajo, por lo general es un electrodo de alambre de platino que está en contacto directo con la solución.

En el electrodo de trabajo se realiza el evento electroquímico de interés, por esta razón es de suma importancia que la superficie del electrodo este completamente limpia y que tenga un área superficial bien definida. El aspecto más importante del electrodo de trabajo es que este compuesto de un material inerte redox en el intervalo de potencial de interés.

Para el electrodo de trabajo comúnmente se usaba el electrodo de gota de mercurio colgante, en donde una gota de mercurio está suspendida al final de un capilar. Una capa fina de mercurio puede ser depositada en un sustrato como el grafito para formar un electrodo de película de mercurio, la ventaja de los electrodos de mercurio es su gran intervalo de potencial negativo. También se pueden usar electrodos solidos como el de platino, oro, carbono vidriado, grafito impregnado de cera y pasta de carbono como electrodos de trabajo con un mejor intervalo de potencial positivo que el mercurio.

2.3.3 Electrolito soporte.

Durante un experimento de voltamperometría la neutralidad eléctrica se mantiene a través de la migración de iones en la solución. A medida que los electrones se transfieren del electrodo al analito, los iones se mueven en la solución para compensar la carga y cerrar el circuito eléctrico.

Un electrolito soporte es una sal, se disuelve en el disolvente para ayudar a disminuir la resistencia de la disolución. Para realizar una disolución de electrolito soporte se debe elegir un disolvente y un electrolito con las siguientes características: ^[37]

Disolvente.

- Es líquido a temperaturas experimentales.
- Disuelve al analito y al electrolito soporte a altas concentraciones por completo.
- No tiene una reacción de oxidación o reducción en el intervalo de potencial del experimento.
- No da lugar a reacciones parasitas con el analito o el electrolito soporte.
- Se puede purificar.

Electrolito

- Es altamente soluble en el solvente elegido.
- Inerte química y electroquímicamente en las condiciones del experimento.
- Se puede purificar.

Mientras se produce la transferencia de electrones en los electrodos, el electrolito soporte migrará para equilibrar la carga y completar el circuito eléctrico. Sin el electrolito disponible para lograr el equilibrio de carga, la disolución será resistente a la transferencia de carga. La conductividad de la disolución depende de las concentraciones de la sal disuelta por lo que se requiere una concentración alta del electrolito soporte para aumentar la conductividad de la disolución.

También es necesario tener una concentración alta de electrolito soporte para limitar la migración del analito esto es provocado porque el movimiento del analito hacia la superficie del electrodo está controlado por tres medios de transporte de masa: convección, migración y difusión.

Una especie que se mueve por convección está bajo la acción de fuerzas mecánicas como la agitación o vibraciones. En la migración, el soluto iónico se mueve por la acción de un campo eléctrico, por ejemplo, los iones positivos son atraídos por los electrodos negativos. La difusión surge de una diferencia de concentración entre dos puntos dentro de la celda electroquímica; este gradiente de concentración da como resultado el movimiento del analito desde áreas de alta a áreas de baja concentración.

Para garantizar que estos mecanismos de transporte de masa se minimicen, la convección se reduce mediante la ausencia de agitación o vibraciones, y la migración se minimiza mediante el uso de electrolito en alta concentración, una alta concentración de electrolito en relación con la concentración del analito asegura que es estadísticamente más probable que el electrolito migre a la superficie del electrodo para equilibrar la carga. [37]

2.3.4 Obtención de datos.

Ya que la corriente límite de corriente en cualquier tipo de voltamperometría es dependiente de la temperatura la celda debería tener un control de temperatura para un trabajo más exacto. Las celdas comerciales requieren de 1-2 ml de solución y las celdas de capa fina para voltamperometría permiten hasta 60 μ l.

Una vez que la celda este ensamblada, libre de oxígeno y con las precauciones para minimizar la caída óhmica, el experimento puede correrse. Los electrodos son conectados a un potenciostato y los parámetros experimentales son seleccionados en el programa (software) del potenciostato. Dependiendo del programa se requerirán parámetros diferentes, pero los que fundamentalmente siempre están contemplados son: La ventana de potencial que será barrida, definida por el potencial inicial, el potencial de inversión, y el potencial final, la velocidad de barrido y el número de segmentos o barridos.

Algunos potenciostatos permiten iniciar el barrido en el potencial del circuito abierto, es el potencial observado cuando no hay corriente fluyendo, donde la solución está en el equilibrio. Existe una porción de resistencia no compensada (R_u) entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia (técnicamente entre el electrodo de trabajo y toda la superficie equipotencial que atraviesa la punta del electrodo de referencia). Durante las mediciones electroquímicas, el potencial que registra el instrumento puede no ser el potencial experimentado por el analito en solución debido a R_u . [37] Los parámetros avanzados incluyen una compensación automática o manual de R_u , sin embargo, los parámetros avanzados son generalmente específicos de cada fabricante del instrumento.

2.4 Voltamperometría de pulso diferencial.

Es un método fisicoquímico usualmente utilizado para realizar mediciones electroquímicas de especies inorgánicas u orgánicas a muy bajas concentraciones.

Es útil para la cuantificación e identificación, puede ser usada para investigar las propiedades REDOX, estados de oxidación y la formación de compuestos coordinados de cantidades muy pequeñas de analitos. Es especialmente útil para determinar concentraciones a nivel de traza de iones metálicos pesados.^[39] Investigadores de la química de alimentos la usan para determinar el contenido de polifenol y la actividad antioxidante en vinos rojos,^[40] existen estudios de VDP que son usados para investigar la lamivudina un medicamento antirretroviral, esto por medio del uso de un electrodo de trabajo de carbón vitreo.^[41] También se ha demostrado que la VDP es una herramienta útil al ser utilizada como un monitor electroquímico, *in vivo*, en ratas.^[42]

La instrumentación requerida para este tipo de arreglo experimental es el mismo que para la voltamperometría cíclica, lo que difiere a las técnicas es la forma en la que se perturba al sistema, por lo tanto, si un galvanostato/potenciostato, tiene la tecnología suficiente para perturbar al sistema de diferentes maneras, se puede usar para diferentes tipos de voltamperometría u otras técnicas electroquímicas. De la misma manera, se puede utilizar la misma celda electroquímica y los electrodos para una técnica u otra, esto considerando que se analizará a una molécula similar, sin embargo, el principio es el mismo en la celda electroquímica; se utiliza un electrodo de trabajo, electrodo de referencia y un electrodo auxiliar. Sigue siendo necesario que exista una sonda molecular, especie electroactiva, con su respectivo electrolito soporte, el cual no interfiera con la reacción de reducción u oxidación de la especie electroactiva que se llevará a cabo en el experimento.

La voltamperometría de pulso diferencial consiste en una perturbación mediante la imposición de un potencial al cual se impone un pulso de potencial por un intervalo de tiempo, una vez que pasa el tiempo del pulso, el potencial no regresa al potencial inicial este incrementa en forma de escalón y esta acción se realiza hasta alcanzar

un potencial final^[43] y como respuesta a la perturbación obtenemos un pico con un perfil similar al de una curva gaussiana. Si comparamos a la perturbación de la voltamperometría cíclica, en la cual solo se modifican los potenciales deseados y la velocidad de barrido, la voltamperometría de pulso diferencial tiene más parámetros para modificar en la perturbación (**Ilustración 16**), que son los siguientes:

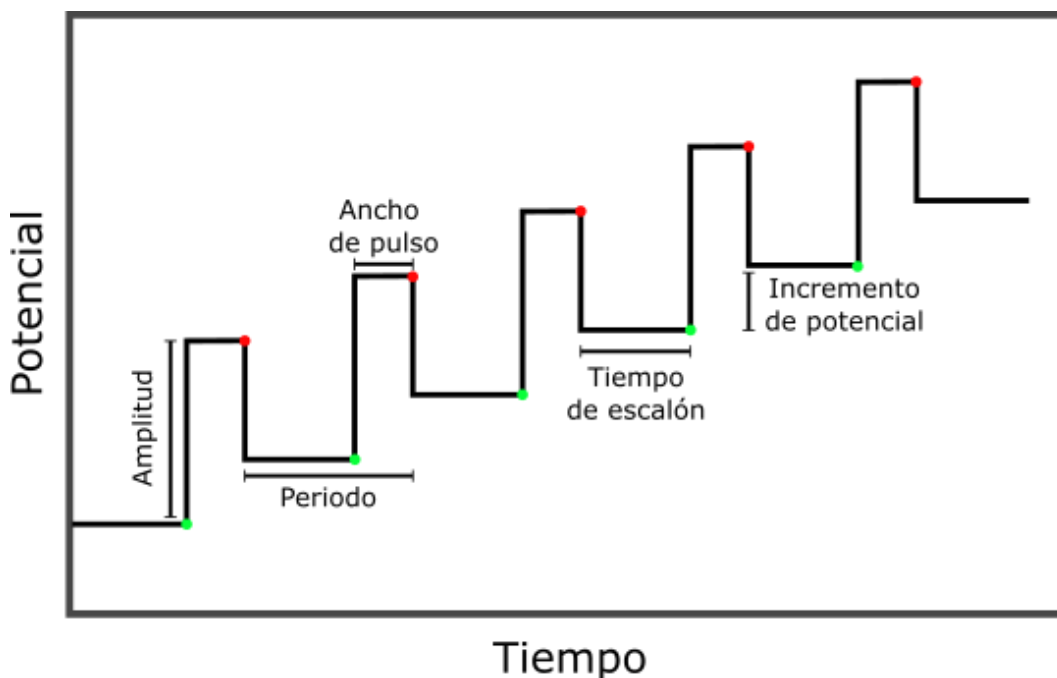


Ilustración 16. Representación gráfica de la perturbación del sistema en la voltamperometría de pulso diferencial. Los tiempos de muestreo de la intensidad de corriente τ (punto rojo) y τ' (punto verde).

Amplitud: Es el tamaño del pulso o salto de potencial medido en volts (V), generalmente es de 30-50 mV,^[44] si no se guarda una relación adecuada entre la amplitud y el ancho del pulso (amplitudes muy grandes y anchos de pulso muy pequeños) el voltamperograma resultará en picos muy grandes y amplios debido a que la intensidad de corriente será muy alta por lo que la respuesta se saturará.^[45]

Ancho de pulso: Es la duración de tiempo por la cual se impone el pulso de potencial en milisegundos, es constante para cada pulso y generalmente esta entre 5.0 – 100.0 ms.

Tiempo de escalón: Espacio de tiempo entre cada pulso, va de entre 0.5 – 5.0 s.^[44]

Incremento de potencial: es el incremento o disminución entre los potenciales de escalón usualmente alrededor de 10.0 mV.^[44]

Periodo: Es la suma del ancho del pulso y del tiempo de escalón.

Tiempos de muestreo de corriente: Son dos: τ y τ' , solo en estos tiempos se va a medir la corriente en cada periodo. Estos tiempos tienen que estar ubicados poco antes de que inicie el pulso y poco antes de que termine para así obtener la mayor contribución de corriente faradaica la cual nos brinda toda la información de la reacción electroquímica, asimismo es conveniente localizar los tiempos de muestreo de esa forma ya que elimina en la medida de lo posible la mayor parte de corriente capacitiva. De estos dos tiempos se realiza una diferencia de intensidad de corriente, la cual se registra en nuestra respuesta y este es el motivo por el cual la técnica recibe el nombre de pulso diferencial.^[44]

Como resultado de la perturbación se obtiene un voltamperograma en forma de pico debido a la diferencia de intensidad de corriente entre los tiempos de muestreo de corriente (**Ilustración 17**).

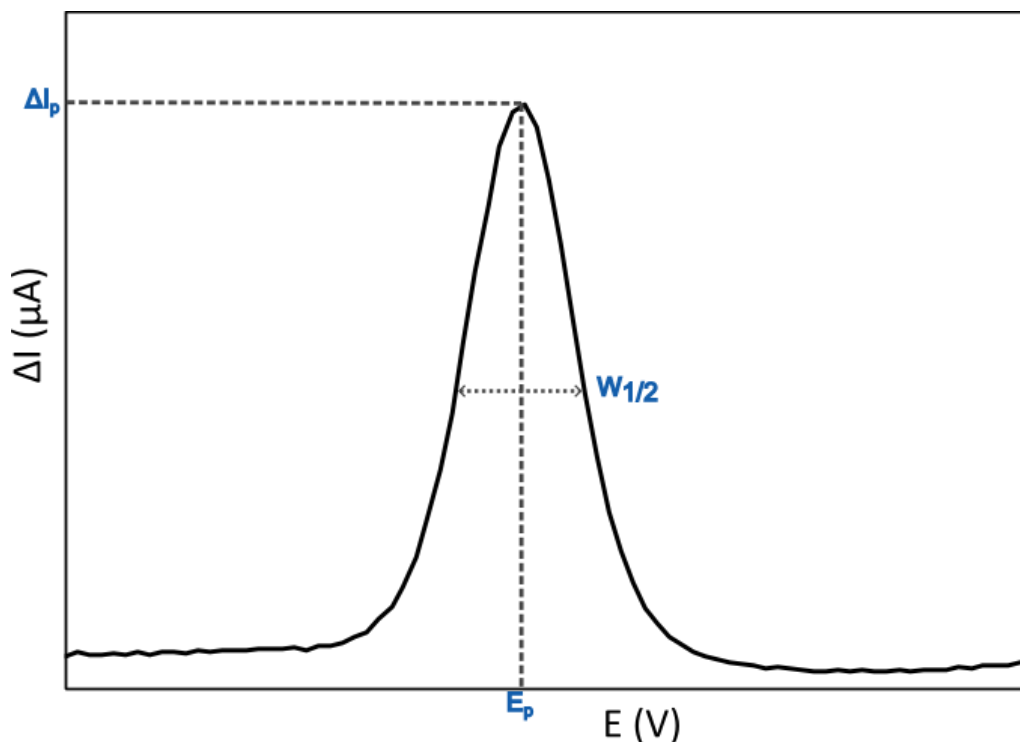


Ilustración 17. Representación gráfica de un voltamperograma de pulso diferencial tras ser realizado un barrido con el programa de perturbación del sistema. Se puede apreciar el pico máximo de la diferencia de la intensidad de corriente (ΔI_p); el potencial asociado con el pico del máximo de la diferencia de intensidad de corriente (E_p) y el ancho del pico a la mitad de la altura de este ($W_{1/2}$).

La forma y la magnitud del pico de intensidad de corriente son fuertemente influenciadas por la naturaleza de los procesos químicos y electroquímicos involucrados. Para los sistemas irreversibles redox los picos de corriente son más bajos y amplios que los picos de sistemas reversibles.

La altura del pico de diferencia de corrientes (ΔI_p) es directamente proporcional a la concentración del correspondiente analito y el potencial del pico (E_p) puede ser útil para identificar las especies de interés.

El ancho de la mitad del pico está asociado con la estequiometría electrónica. Cuando solo hay un electrón involucrado en la reacción y se realiza el experimento a 25 °C la mitad del pico ($W_{1/2}$) es igual a 90.4 mV.^[44]

Al medir la intensidad de corriente dos veces, es posible detectar analitos al nivel de trazas, esto hace que los límites de detección sean 3 órdenes de magnitud menores a la VAC. La VDP es superior a la voltamperometría de pulso normal o de pulso reversible debido a su capacidad de aminorar las corrientes no faradaicas del fondo.

Las muestras del mundo real como las ambientales o las médicas son mezclas complejas por lo tanto los efectos de la matriz podrían generar dificultades en un análisis electroquímico, sin embargo, la VDP es sensible a la presencia de otras especies en la disolución esto como resultado de la alta energía de activación de los procesos lentos de transferencia de electrones, por lo tanto, la VDP puede ser utilizada en muestras “complejas”.^[44]

2.4.2 Obtención de datos.

Una vez que la celda electroquímica este ensamblada, libre de oxígeno mediante el burbujeo de Nitrógeno y con las precauciones pertinentes para minimizar la caída óhmica, el experimento puede iniciar. Los parámetros experimentales son seleccionados mediante el programa (software) que controla al potencióstato.

Algunos de estos parámetros son los siguientes: Potencial inicial, tiempo de escalón, potencial final, altura y tiempo del pulso, altura y duración de escalón. Estos parámetros dependerán del programa utilizado, es importante familiarizarse con este y como se les denomina a los parámetros ya que no todos los programas utilizan la misma nomenclatura.

Algunos potencióstatos permiten que se realice la perturbación en la dirección opuesta como en la voltamperometría cíclica, esto puede ser de utilidad para reacciones reversibles.

3. Metodología.

El equipo y material de laboratorio utilizado durante la experimentación fue la siguiente: Potenciostato/galvanoestato, marca BioLogic (Seyssinet-Pariset, Francia) modelo SP-150. Se utilizó una computadora con Windows 10 y con el software EC-Lab versión 11.12 instalado para controlar el potenciostato y se utilizó la versión 10.44 del mismo para realizar el análisis de los voltamperogramas obtenidos. Para que el potenciostato no se dañara se conectaba una celda ficticia cuando se dejaba de utilizar, esta celda ficticia era una DC3. Para pesar los reactivos se contó con una balanza Mettler Toledo (Ohio, EUA) modelo AT250, dado a que la técnica electroquímica puede ser afectada por iones libres se utilizó agua desionizada, esta era recolectada de un desionizador Millipore (Massachusetts, EUA) modelo Simplicity, y este a su vez de llenaba de un destilador Millipore RiOs-DI UV 3.

Para comprobar que todo el arreglo experimental esté funcionando de manera adecuada se realiza una voltamperometría cíclica con una celda ficticia conectada al potenciostato. Para cada inicio y final de una sesión experimental se utilizan los siguientes parámetros: velocidad de barrido 50 mV/s, potencial inicial ($E_i = 0.0$ V) potencial de inversión 1 ($E_1 = 1.0$ V) potencial de inversión 2 ($E_2 = -1.0$ V) número de ciclos ($n = 0$) para el software esto indica se realizará un solo ciclo, ya que $n = n+1$, y el potencial final ($E_f = 0.0$ V)

Se prepararon 25.0 ml de disolución del electrolito soporte (0.1 M) y de molécula electroactiva (500 μ M). Para este experimento se usó como electrolito soporte al cloruro de potasio (KCl) y como molécula electroactiva al ferrocianuro de potasio ($K_4[Fe(CN)_6]$), se tomaron 5 ml de esta disolución para pasarlos a la celda electroquímica.

En la celda electroquímica se dejó burbujeando nitrógeno alrededor de 15 minutos con agitación esto para eliminar al oxígeno de la disolución ya que de no ser así en el voltamperograma aparecería la señal de la reacción de reducción de este, interfiriendo con la señal de la sonda molecular. Mientras tanto se pulió el electrodo de trabajo, electrodo de carbón vitreo, con alúmina de 1.0, 0.3 y 0.05 μ m. Para cada

tamaño de alúmina se realizó lo siguiente: se hicieron movimientos circulares en un paño, 100 veces en un sentido y 100 en el sentido opuesto, después se hicieron movimientos en forma de 8, con el mismo número de repeticiones, se realizaron dos series de estos movimientos para pulir en cada tamaño de alúmina, limpiando cada vez que se cambiaba de tamaño con agua desionizada.

Una vez burbujeada la disolución y realizado el pulido del electrodo se prosigue a colocar los electrodos en los lugares respectivos: el electrodo de referencia (Ag/AgCl) se coloca en un lugar próximo al electrodo de trabajo y el contraelectrodo o electrodo auxiliar (alambre de Pt) se coloca en el otro extremo. Para este sistema se tiene una tapa con las perforaciones necesarias para insertar dichos electrodos, también se coloca la punta de la manguera con gas nitrógeno sobre la superficie de la fase acuosa para evitar que vuelva a solubilizarse el oxígeno.

Una vez que el sistema está completamente armado se procedió a agitar durante unos segundos, para después hacer la primera determinación con voltamperometría cíclica (VAC) sin agitación, utilizando los siguientes parámetros: $E_i = -0.1$ V, velocidad de barrido 50.0 mV/s, $E_1 = 0.7$ V, $E_2 = -0.1$ V, $n = 4$, $E_f = 0$ V. Después se agitó y se realizó una voltamperometría de pulso diferencial (VDP) sin ninguna adición de tensoactivo, para esta técnica se utilizaron parámetros diferentes debido al cambio de técnica al inicio para los experimentos de exploración: $E_i = 0.7$ V, $t_i = 5.0$ s, E_i to $E_v = -0.3$ V, $P_H = 100$ mV, $P_W = 50$ ms, $S_H = -10$ mV, $S_T = 500$ ms, $E_f = 0.7$ V y se seleccionó la opción de hacer el barrido de reversa. Para los experimentos finales y refinados de VDP los parámetros fueron: $E_i = -0.3$ V, $t_i = 5.0$ s, E_i to $E_v = 0.7$ V, $P_H = 40$ mV, $P_W = 10$ ms, $S_H = -10$ mV, $S_T = 110$ ms, $E_f = -0.3$ V y se seleccionó la opción de hacer el barrido de reversa. La VDP se repitió 3 veces, y cada que se realizaba una voltamperometría se agitaba la disolución previamente.

El software utilizado nos permite modificar los parámetros que se muestran en la **Ilustración 18**, en esta figura se muestra la forma que tiene la perturbación al sistema, cada “barra” es un pulso de potencial que irá avanzando, dependiendo de cómo se definan los parámetros.

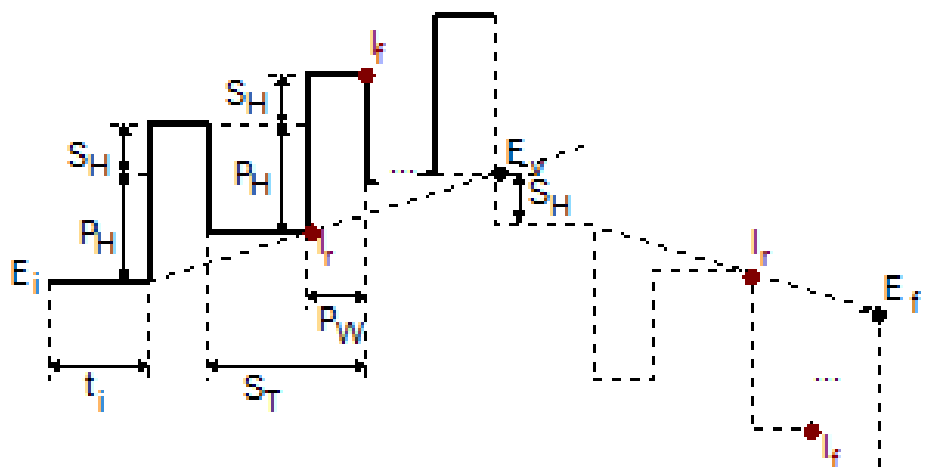


Ilustración 18. Forma de la perturbación del sistema, y los parámetros que se requieren para iniciar el experimento en el software EC- Lab: E_i (potencial inicial), E_v (potencial límite), P_H (altura de pulsos), P_W (ancho de pulsos), S_H (altura del paso), S_T (tiempo del paso), t_i (tiempo inicial), E_f (potencial final cuando hay una inversión del barrido).

3.1 Efecto de la dilución.

Para determinar el efecto de la dilución se propuso realizar el siguiente experimento; hacer 10 adiciones de 20 μl de agua desionizada esto con el fin de determinar el efecto en el intervalo de trabajo (5.0 ml a 5.2 ml en la celda). Se utilizaron los mismos parámetros para realizar los experimentos de VAC y VDP.

Se realizó una VDP a un blanco, agua desionizada (**Gráfico 1**), esto con el fin de utilizarla como un disolvente que no afectará a los voltamperogramas con otra señal diferente a la de la sonda molecular y que solo afectará a la respuesta debido a que la concentración disminuye. Al obtener el voltamperograma se obtuvieron los resultados esperados, esta no tuvo respuesta al estímulo de potencial y por tanto la señal al adicionarla a la celda solo se vería afectada por el efecto de la dilución.

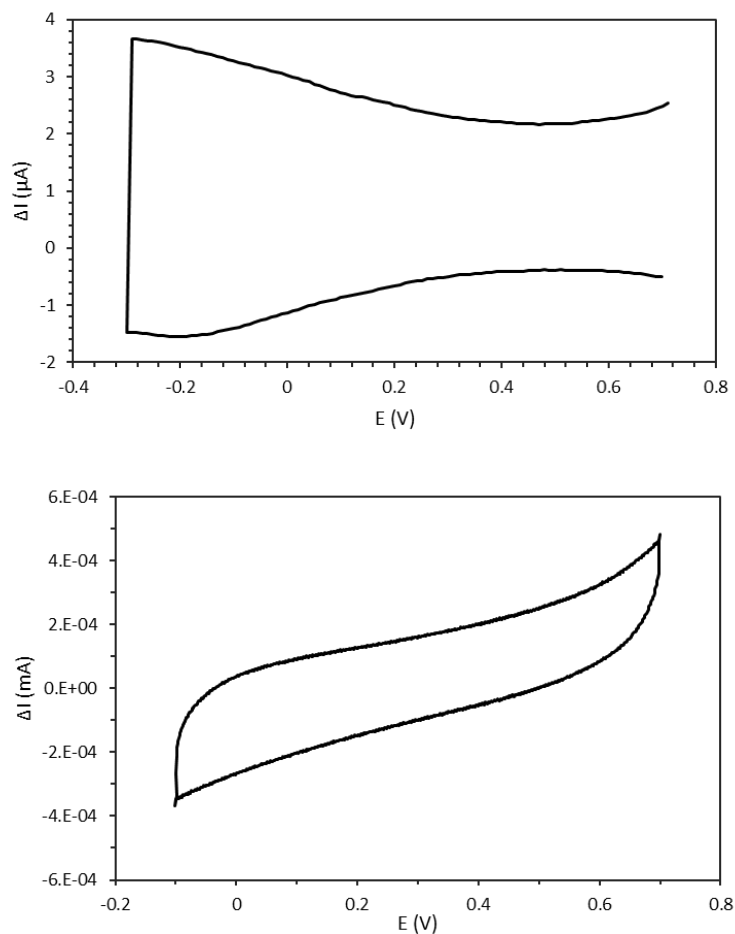


Gráfico 1. Voltamperograma diferencial de pulsos (arriba) y cíclico (abajo) del agua desionizada, donde se observa que no hay señal de este compuesto.

Se realizaron una serie de experimentos para determinar que efecto tiene la adición de un volumen en la respuesta de la sonda molecular. Para estos fines, en una celda con 5.0 ml de la disolución de la sonda molecular ($K_4[Fe(CN)_6]$ 500 μ M, KCl 0.1 M), se realizaba una VAC y posteriormente VDP con las condiciones ya mencionadas agitando entre cada voltamperometría finalizada.

Una vez que se realizaron los experimentos de la celda con 5.0 ml se adicionan 20 μ l de agua desionizada bajo agitación después de agitar y homogenizar la mezcla se realiza una VDP, una vez finalizado se agregaba el mismo volumen de agua desionizada bajo el mismo procedimiento, así como su respectiva VDP hasta haber hecho 10 adiciones para llegar al volumen final esperado de 5.2 mL.

3.2 Determinación de la CMC.

Ecosurf EH-3: Para adicionar el tensoactivo se hizo una disolución madre (0.0436 M) de tal forma que después de 10 adiciones de 10 μl se llegara a la concentración micelar crítica (CMC) reportada por el fabricante. Una vez realizada esta disolución, con una micropipeta se procedió a tomar 10 μl y se dispensaron, cuidadosamente en la celda, se agitó y posteriormente se realizó una VDP con los mismos parámetros mencionados con anterioridad, y se repitió el procedimiento para 20 adiciones de 10 μl , siempre agitando antes de cada VDP.

Ecosurf EH-6: Para los experimentos de exploración se utilizaron las mismas condiciones que con el tensoactivo Ecosurf EH-3 exceptuando la concentración de la disolución madre (0.0669 M) debido a la diferencia clara entre las masas molares, sin embargo, a partir de la adición 15 se perdía la señal debido al efecto del tensoactivo y para seguir con la misma cantidad de puntos, se recurrió a modificar los volúmenes de adición del tensoactivo.

Se hizo una disolución madre de tal forma que después de 10 adiciones de 10 μl se llegara a la concentración micelar crítica (CMC) reportada por el fabricante. Una vez realizada esta disolución, con una micropipeta se procedió a tomar 5.52 μl y se dispensaron, cuidadosamente en la celda, se agitó y posteriormente se realizó una VDP con los mismos parámetros mencionados con anterioridad, y se repitió el procedimiento para 20 adiciones de 5.52 μl , siempre agitando antes de cada VDP.

Ecosurf EH-9: Para adicionar el tensoactivo se hizo una disolución madre (0.0654 M) de tal forma que después de 10 adiciones de 10 μl se llegara a la CMC reportada por el fabricante. Una vez realizada esta disolución, con una micropipeta se procedió a tomar 10 μl y se dispensaron, cuidadosamente en la celda, se agitó y posteriormente se realizó una VDP con los mismos parámetros mencionados con anterioridad. Se repitió el procedimiento para 20 adiciones de 10 μl , siempre agitando antes de cada VDP.

4. Resultados y discusión.

4.1 Determinación de la electroactividad de los tensoactivos.

Debido a que no se sabe si los tensoactivos son electroactivos, se realizaron dos experimentos con el fin de verificar si son o no electroactivos: uno de VAC y otro de VDP. En donde, el tensoactivo disuelto en agua a una concentración muy elevada sería comparado con una molécula electroactiva para ver si existía alguna señal del tensoactivo. En esta sección se presentan los resultados obtenidos para el Ecosurf® EH-3, sin embargo, se realizó el mismo experimento con los otros dos tensoactivos estudiados y los resultados fueron los mismos (véase **Gráfico A1 y A2**).

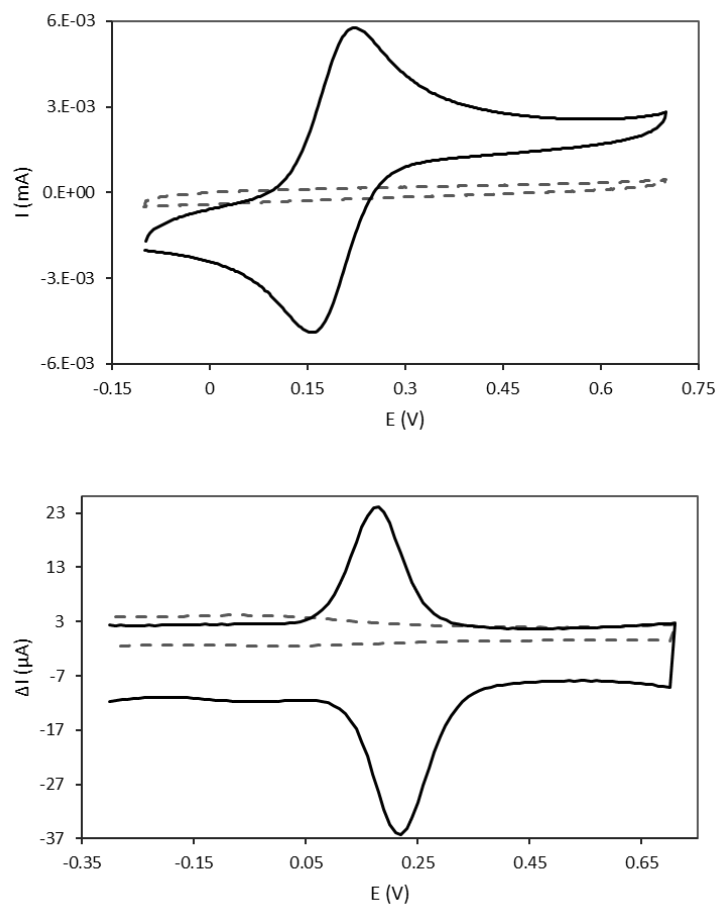


Gráfico 2. Arriba voltamperograma de VAC, abajo VDP, voltamperogramas del tensoactivo Ecosurf EH-3 a concentración 43.9 mM y electrolito soporte KCl 0.1 M (línea punteada), voltamperograma de la sonda molecular ferrocianuro de potasio 0.5 mM y electrolito soporte KCl 0.1 M (línea sólida).

De los voltamperogramas del **Gráfico 2**, se puede confirmar que efectivamente el tensoactivo no da una señal de intensidad de corriente durante la perturbación del sistema por lo que no es electroactivo y es necesaria la sonda molecular para determinar la CMC de una manera indirecta ya que por medio de la sonda se logra ver como el tensoactivo afecta a la reacción electroquímica que sufre la sonda.

4.2 Efecto de la dilución de la sonda molecular.

Al inicio se pretendía utilizar un factor de corrección por dilución (**Ec. 13**) para lograr eliminar el efecto de la dilución al adicionar un volumen a la disolución de la sonda molecular, sin embargo, los resultados fueron desfavorables debido a que el valor de ese factor no compensaba totalmente este efecto. Como se puede ver en la **Ilustración 19** la corrección realizada por este factor de dilución no devuelve el valor de la respuesta sin diluir.

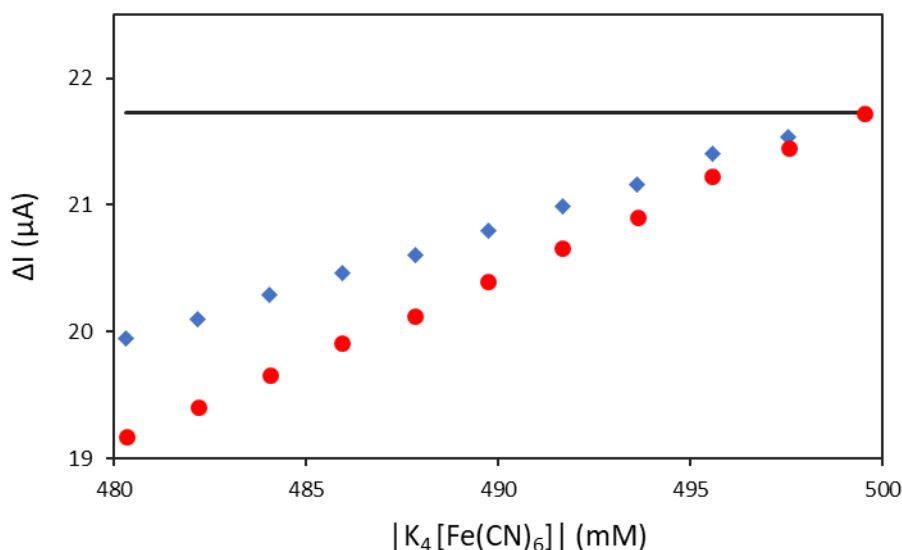


Ilustración 19. Datos corregidos solo por el factor de dilución, la línea negra es el valor final esperado sin el efecto. Puntos de diferencia de intensidad de corriente sin corregir a diferentes concentraciones de ferrocianuro de potasio (círculos rojos); Valores corregidos solo con el factor de dilución Ec. 13 (rombos azules).

$$F\chi = \frac{v_2 + (v_1 \cdot Ad)}{v_2}$$

Ec.13

Donde: v_2 es el volumen inicial de la sonda molecular; v_1 es el volumen agregado ya sea agua desionizada o tensoactivo; Ad es el número de adición.

Por lo que se realizaron los experimentos mencionados en la metodología y de estos se obtuvieron los voltamperogramas para cada adición de 20 μl de agua desionizada por lo que se procedió a analizarlos por medio del software EC-Lab. Se realizó un gráfico promedio con la respectiva desviación estándar de tres repeticiones (**Gráfico 3**); de la diferencia de intensidad de corriente contra la concentración de la sonda molecular.

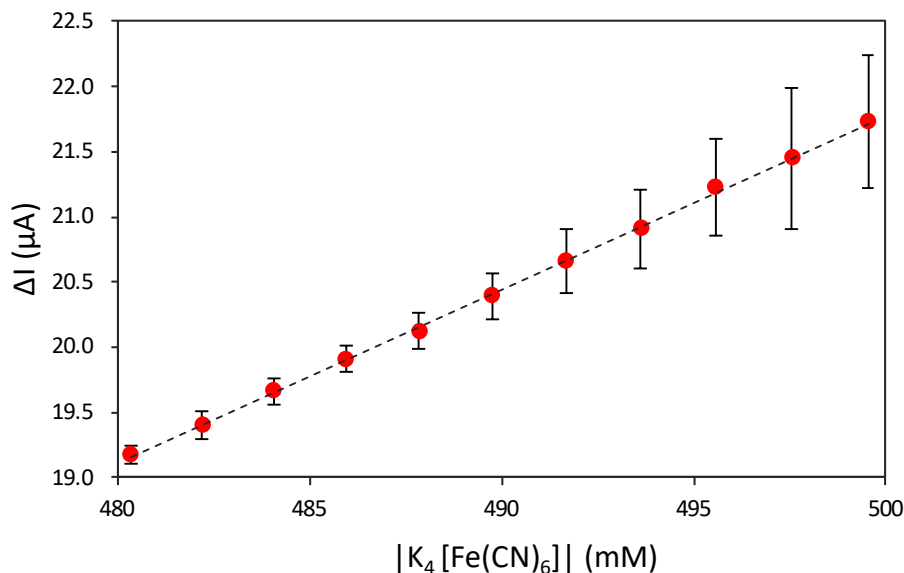


Gráfico 3. Diferencia de intensidad de corriente promedio contra la concentración de la sonda molecular (Ferrocianuro de potasio). Regresión lineal: $y = 0.1334x - 44.942$; Coeficiente de determinación $R^2 = 0.9994$.

Se puede observar que la respuesta aumenta si la concentración de la sonda aumenta, pero debido a como fueron descritas las condiciones del experimento la señal disminuye conforme se adicione un volumen de agua desionizada. La diferencia entre la respuesta del sistema sin adicionar y la última adición es de tan

solo 2.55 μA mientras que las adiciones con tensoactivo abaten aún más la respuesta incluso desde la primera adición (**Gráfico 4**).

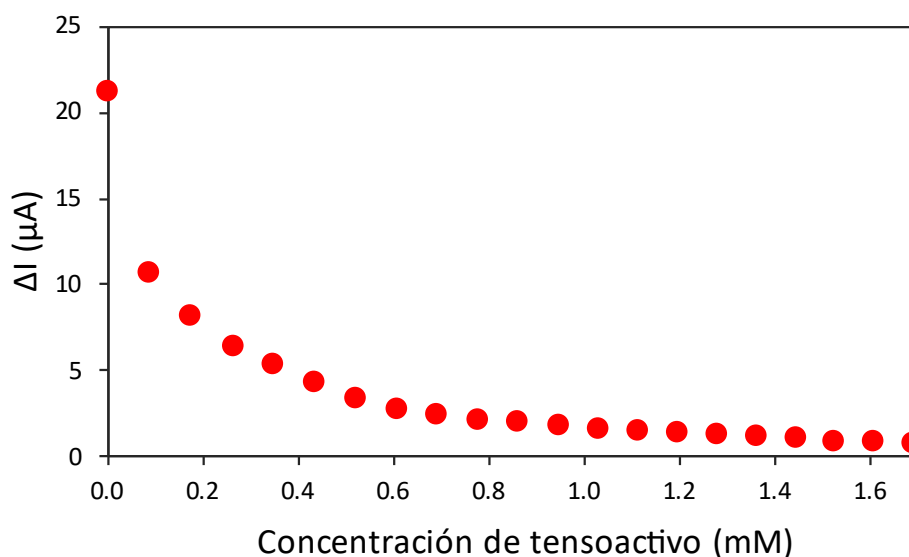


Gráfico 4. Experimento realizado con adiciones de tensoactivo, se puede notar que a partir de la primera adición la diferencia de intensidad de corriente se abate drásticamente, no como el caso de adiciones de agua en la que solo se abate 2.55 μA en el intervalo de trabajo.

Para corregir el efecto de la dilución y, por medio de esto ver únicamente la respuesta del sistema por la acción del tensoactivo, se realizó una regresión lineal para obtener una ecuación con la que se pueda obtener el valor de la respuesta sin el efecto de la dilución.

Del **Gráfico 3** se obtuvo la siguiente ecuación:

$$y = 0.133x - 44.94 \quad \text{Ec.14}$$

De esta ecuación se realizó un modelo matemático empírico para obtener el valor con el cual se tienen que corregir los datos.

Para esto se proponen las siguientes variables:

ΔI_c : intensidad de corriente corregida

$[SM]_{Ax}$: Concentración de la sonda molecular de la adición x.

De tal forma que la ecuación tome la siguiente forma:

$$\Delta I_c = 0.133[SM]_{Ax} - 44.94 \quad \text{Ec.15}$$

Para corregir los datos de los experimentos con el tensoactivo es necesario realizar el cálculo de la concentración del ferrocianuro de potasio por lo que se debe ajustar la concentración de la concentración inicial a la ecuación de la línea recta obtenida.

Se obtiene el promedio de la respuesta ($\overline{\Delta I_{A0}}$) de la SM sin adicionar ningún volumen y se usara la siguiente ecuación despejada de la **Ec. 15** para calcular la concentración y a esta se le denominara $[SM]_{A0}$

$$[SM]_{A0} = \frac{\overline{\Delta I_{A0}} + 44.94}{0.133} \quad \text{Ec.16}$$

Una vez obtenido este valor se usará el factor de dilución (F_x) para obtener las concentraciones de la sonda molecular de las subsecuentes adiciones de tensoactivo ($[SM]_{A0}$).

$$[SM]_{Ax} = \frac{[SM]_{A0}}{F_x} \quad \text{Ec.17}$$

Después de obtener los valores de cada punto de concentración de la sonda molecular se utiliza la **Ecuación 15** para obtener los valores de $\Delta I_{c Ax}$ para las demás concentraciones excepto la primera la cual no está diluida y es el resultado del promedio de las 3 repeticiones.

Para obtener el valor con el cual se tiene que corregir en el promedio de las repeticiones (κ) y obtener el ΔI_f se utiliza la siguiente ecuación.

$$\kappa_x = \overline{\Delta I_{A0}} - \Delta I_{c Ax} \quad \text{Ec.18}$$

Se espera que la tendencia de κ sean valores pequeños para las primeras adiciones e irán aumentando conforme se diluya más como se muestra en la **ilustración 20**.

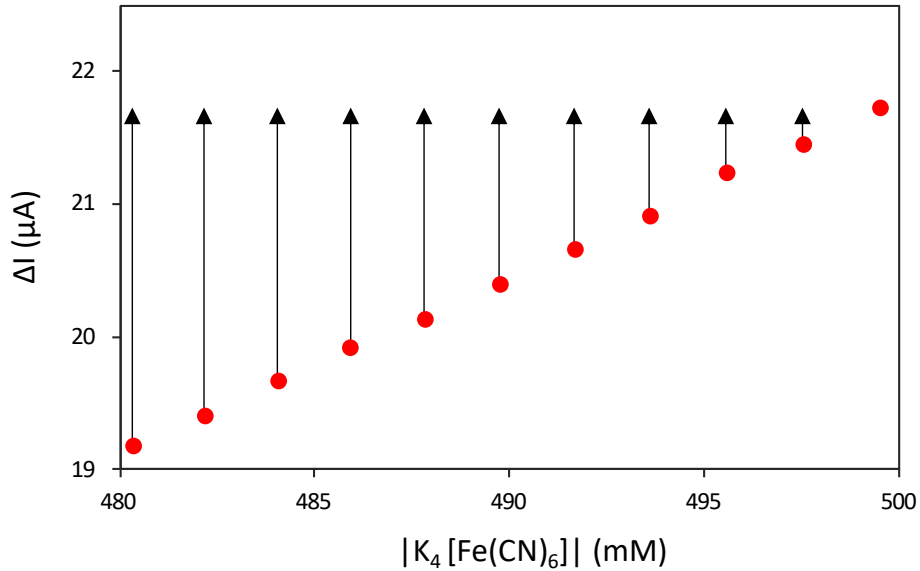


Ilustración 20. Se muestra de forma gráfica el factor de corrección κ (flechas negras), cada punto que está diluido tiene que ser tratado con este factor para eliminar este efecto y tener solo el efecto que tiene el tensoactivo en la señal. En este caso solo se está corrigiendo la dilución por agua desionizada.

Para obtener el valor corregido y final de la diferencia de intensidad de corriente (ΔI_{fx}), se puede deducir de la **ilustración 20** que se tiene que sumar κ_x al promedio de los valores obtenidos experimentalmente de ΔI para cada punto de concentración ($\overline{\Delta I_{Ax}}$) de la siguiente manera:

$$\Delta I_{fx} = \overline{\Delta I_{Ax}} + \kappa_x \quad \text{Ec.19}$$

Se realizó este procedimiento para los gráficos con las adiciones del tensoactivo y se corrigieron los valores de la diferencia de la intensidad de corriente.

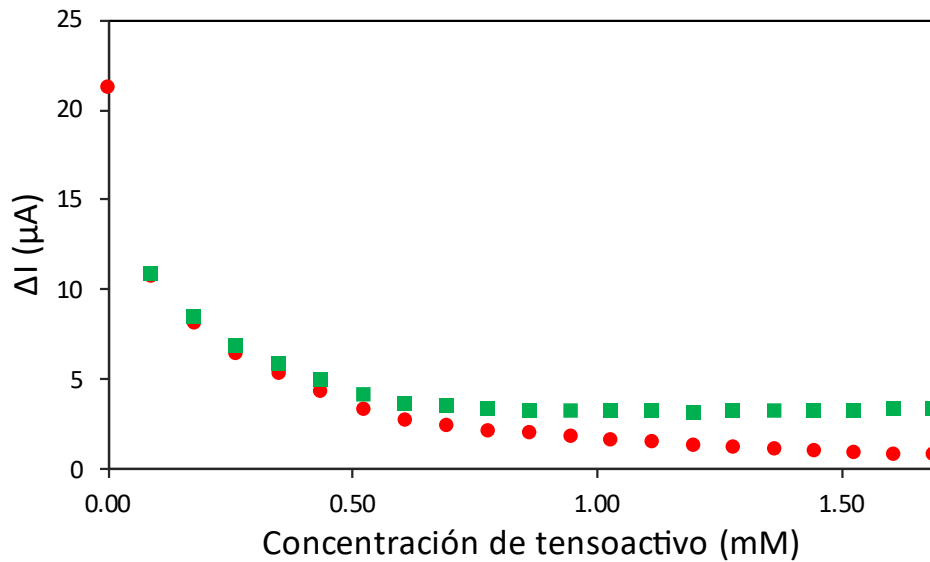


Gráfico 5. Datos tratados con κ (cuadros verdes) y datos sin ningún tratamiento (círculos rojos) el primer punto no tiene corrección debido a que no está diluido.

En el **Gráfico 5** se puede observar el efecto que tiene la dilución sobre el sistema, esta continúa disminuyendo la señal, sin embargo, al corregirla llega a un valor mínimo y no sigue disminuyendo conforme se añade un volumen de tensoactivo. Se puede decir que se logró obtener el verdadero comportamiento del tensoactivo en el sistema sin la interferencia del efecto de la dilución.

Al obtener ΔI_f se elimina el efecto de la dilución al agregar un volumen a la disolución inicial de sonda molecular y por lo tanto el comportamiento observado de todos los gráficos mostrados solo cuentan con el efecto del tensoactivo sobre la sonda molecular.

4.3 Parámetros para la voltamperometría.

Se busco aprovechar el hecho de que la VPD es una técnica que requiere una menor cantidad de la sonda molecular para obtener una señal (100 a 1000 veces menos en comparación con la VAC) y para determinar la concentración de trabajo de la sonda molecular en la VDP se realizó un estudio con las siguientes concentraciones de ferrocianuro de potasio: 500, 300, 100, 50, 10 μM , con los mismos parámetros mencionados en la metodología donde se realizaron experimentos de VDP de la MEAC. Se pudo observar una señal en todas las concentraciones analizadas incluso la más diluida, sin embargo, el ruido alrededor de la señal de la disolución 10 μM hace difícil el análisis de los datos. Considerando que el tensoactivo disminuiría la intensidad de corriente se tomó la decisión inicial de utilizar una concentración de 100 μM .

Se realizaron experimentos de VDP con las condiciones descritas en la metodología y se hicieron algunas consideraciones a partir de los resultados obtenidos:

El primer experimento realizado con un anfífilo (Ecosurf® EH-3) con voltamperometría diferencial de pulsos se realizó a una concentración de 100 μM de ferrocianuro de potasio, los resultados de las adiciones del tensoactivo se pueden observar en el **Gráfico 6**. En este se puede ver como el tensoactivo altera a la reacción electroquímica en ambos sentidos, oxidación y reducción, por lo que se nota una disminución en el parámetro de diferencia de intensidad de corriente de pico, también un traslado gradual del potencial de pico a mayores potenciales en caso de la oxidación y a menores en el caso de la reducción. Se identificó que desde la primera adición se abate considerablemente la diferencia de intensidad de pico y después va siendo más gradualmente, lo que es indicativo de que lo que vemos no solo se debe a una dilución de la adición de un volumen, sino que se debe a la presencia del tensoactivo.

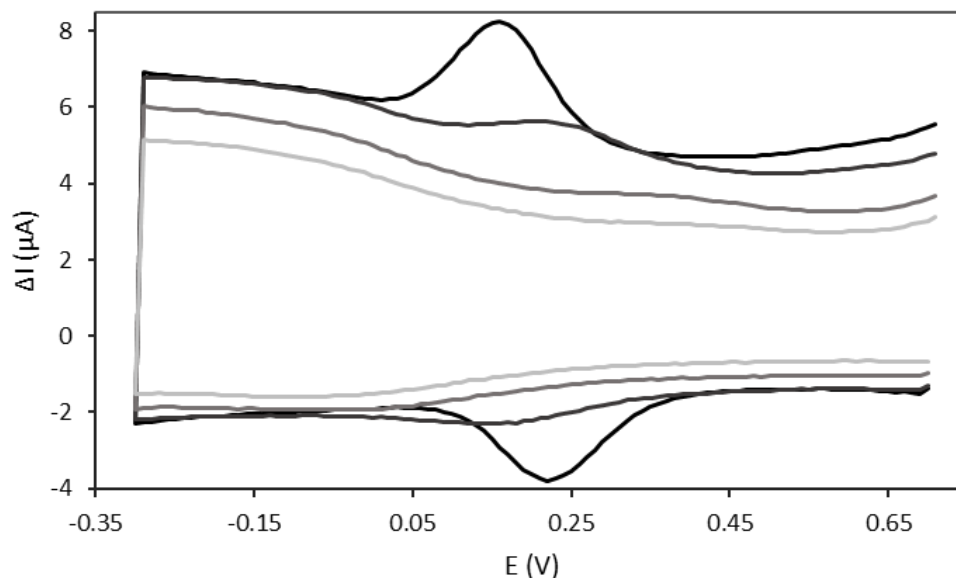


Gráfico 6. Experimento con una disolución 100 μM de ferrocianuro de potasio ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) / 0.1 M Cloruro de potasio (KCl) con adiciones de 10 μL de tensoactivo Ecosurf® EH-3. Voltamperograma sin tensoactivo (línea negra), voltamperograma a concentración 0.0877 mM de tensoactivo, antes de CMC (línea gris oscuro), 0.8617 mM de tensoactivo, valor estimado de CMC (línea gris medio), 1.6902 mM de tensoactivo, aproximadamente dos veces la CMC (línea gris claro). En este y los siguientes voltamperogramas se mostrarán solo a estas concentraciones clave del tensoactivo, de tal forma de que no haya una carga excesiva de información haciendo poco reconocibles los trazos.

Se realizó un análisis del voltamperograma donde se analizaron los datos de la reducción; el máximo de intensidad de corriente catódico y su potencial asociado. Cabe aclarar que estos parámetros son los que se utilizarán para realizar el gráfico del efecto del tensoactivo sobre la reacción electroquímica que sufre la sonda molecular. Se obtuvieron los resultados mostrados en el **Gráfico 7**, en este se hicieron varias formas de obtener los datos a partir del análisis que permite el software (**Ilustración 21**), con esto se podría identificar la mejor forma de realizar dicho análisis en posteriores experimentaciones. A simple vista no se observa un cambio de pendiente marcado después del valor esperado de la CMC alrededor de 0.87 mM, los datos se ven dispersos debido a la dificultad de identificar

adecuadamente el pico de diferencia de intensidad de corriente en el análisis de los voltamperogramas a esta concentración de sonda molecular, por este motivo se decidió hacer el experimento a una concentración mayor de sonda molecular para no sacrificar la objetividad de los resultados.

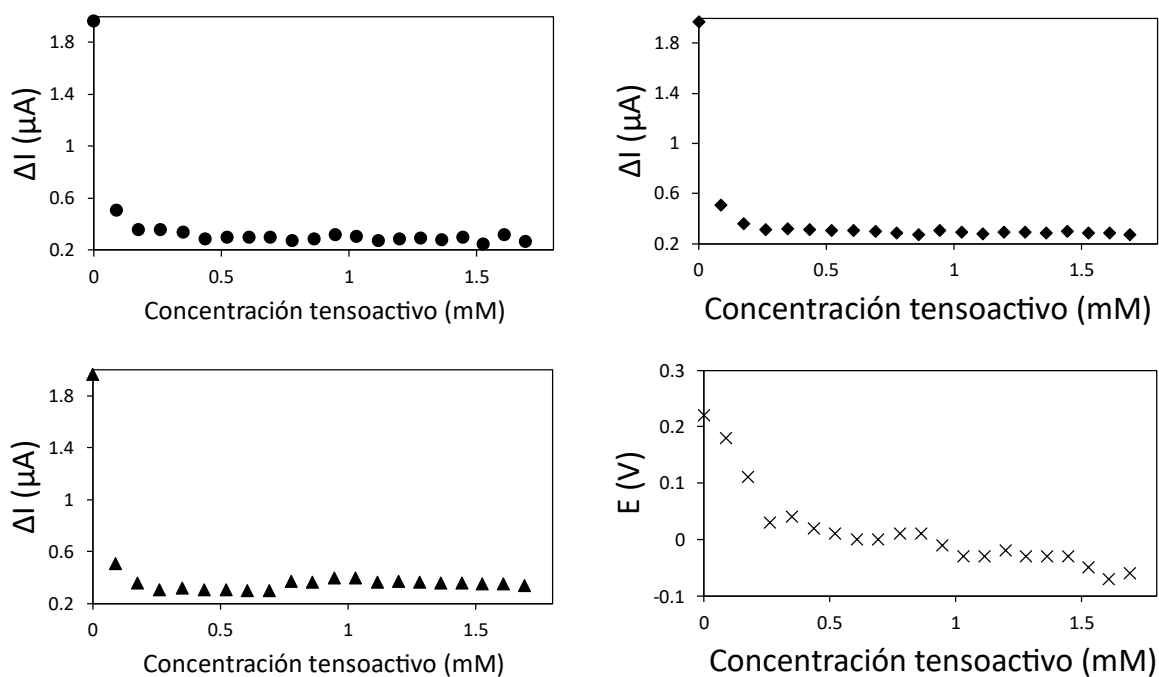


Gráfico 7. Resultados de análisis de datos de la curva de reducción por medio del programa usando diferentes criterios para ser obtenidos. En este se utilizó todo el intervalo de la corriente capacitiva (círculos), no se tomaban en cuenta los primeros puntos del voltamperograma ya que presentaban una señal residual (rombos), solo se tomaba el intervalo donde se encuentra el pico, se tomaba la corriente faradaica (triángulos) y el potencial en función de la concentración (taches).

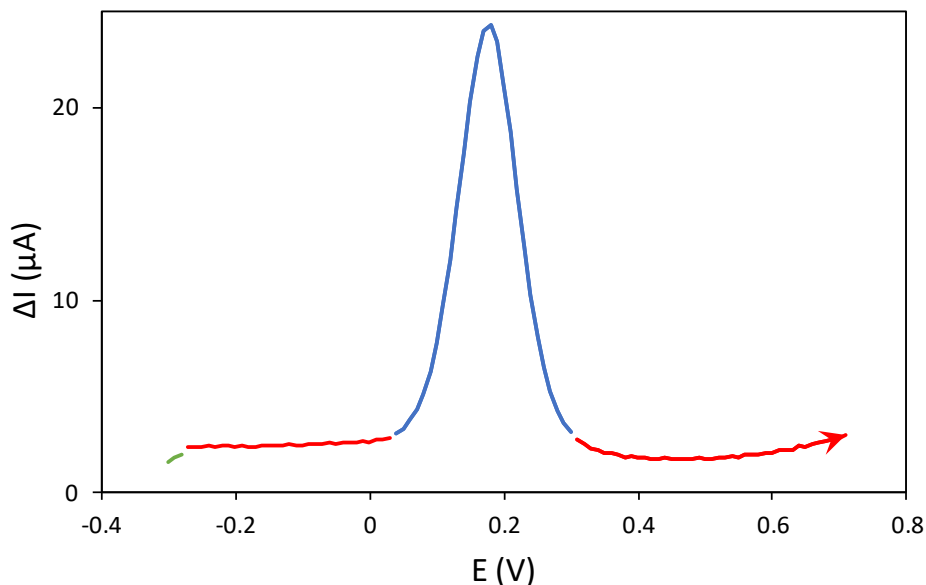


Ilustración 21. Voltamperograma de pulso diferencial donde se señalan algunas de sus partes; señal residual al inicio del experimento atribuida al equipo (línea verde); corriente capacitiva (línea roja); corriente faradaica (línea azul).

Se realizó un experimento con una disolución 300 μM de ferrocianuro de potasio, **Gráfico 8**. En este experimento la señal de la diferencia de intensidad de corriente es más apreciable pero el efecto del tensoactivo sigue abatiendo mucho la señal, conforme vamos adicionando 10 μL (0.0879 mM) de la solución madre del tensoactivo. Se sigue teniendo el mismo comportamiento del experimento con 100 μM y el análisis de los picos es más claro, pero en las últimas adiciones, aún sigue siendo difícil identificar un pico claramente. Los resultados obtenidos de este experimento se muestran en el **Gráfico 9**, se puede observar que el comportamiento del tensoactivo con la sonda molecular es el mismo que en el experimento pasado, pero en este caso ya no hay una dispersión tan grande de los datos, además podemos observar que hay una tendencia en potencial: en el caso de la oxidación este se recorre a mayores valores de potencial y en el caso de la reducción este se recorre a menores valores de potencial.

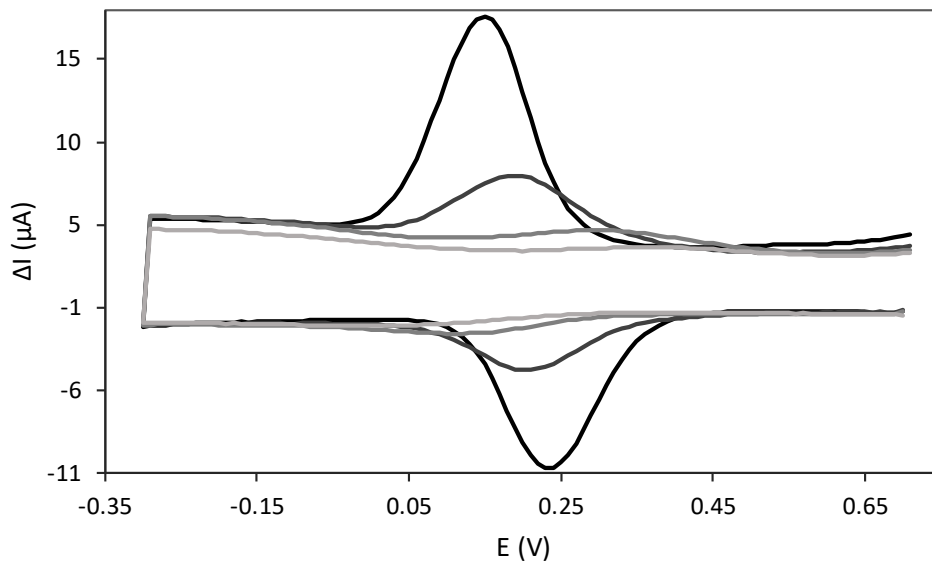


Gráfico 8. Experimento con una disolución 300 μM de ferrocianuro de potasio ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) / 0.1 M Cloruro de potasio (KCl) con adiciones de 10 μL de tensoactivo Ecosurf® EH-3. Voltamperograma sin tensoactivo (línea negra), voltamperograma a concentración 0.0877 mM de tensoactivo, antes de CMC (línea gris oscuro), 0.8617 mM de tensoactivo, valor estimado de CMC (línea gris medio), 1.6902 mM de tensoactivo, aproximadamente dos veces la CMC (línea gris claro).

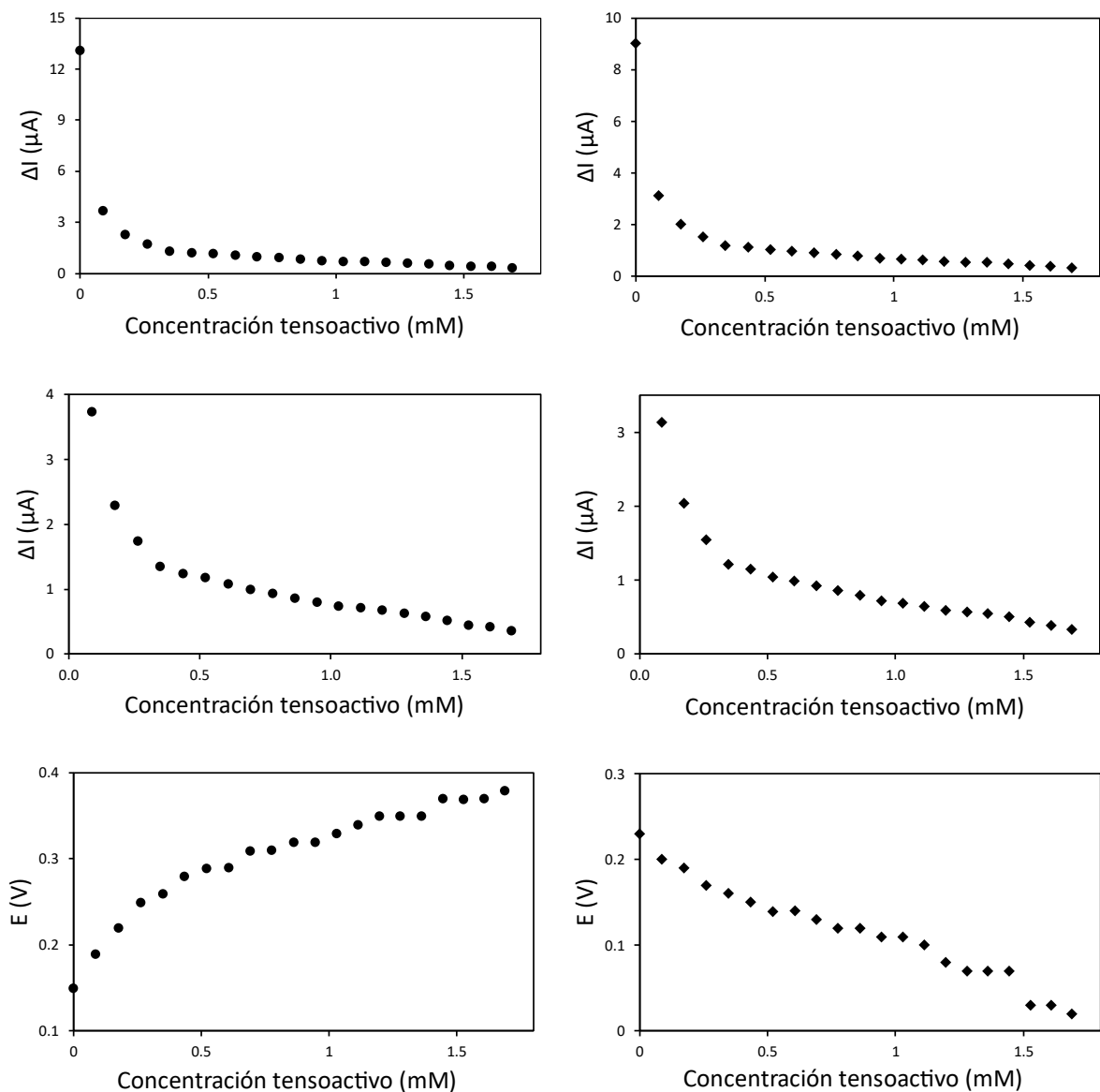


Gráfico 9. Resultados del análisis de picos de oxidación (círculos) y reducción (rombos) a 300 μM de ferrocianuro de potasio al aumentar la concentración del tensoactivo en la disolución (gráficos de en medio no incluyen la concentración “cero”).

Debido a que no era tan claro el análisis de picos se hizo un experimento con una concentración de 500 μM de la sonda molecular la cual se muestra en el **Gráfico 10**, en él se puede ver que el pico en la última adición es distinguible en comparación de los anteriores experimentos. Debido a que no se logró utilizar una concentración de 100 μM por la dificultad alta y subjetiva de análisis de pico se decidió utilizar esta

concentración de la sonda molecular. Al realizar el análisis de los picos este fue mucho más fácil ya que se distinguía el pico hasta la última adición. En el **Gráfico 11**, se muestran los resultados del análisis, la tendencia sigue siendo la misma para ambos parámetros y es más limpia a comparación del primer y segundo experimento.

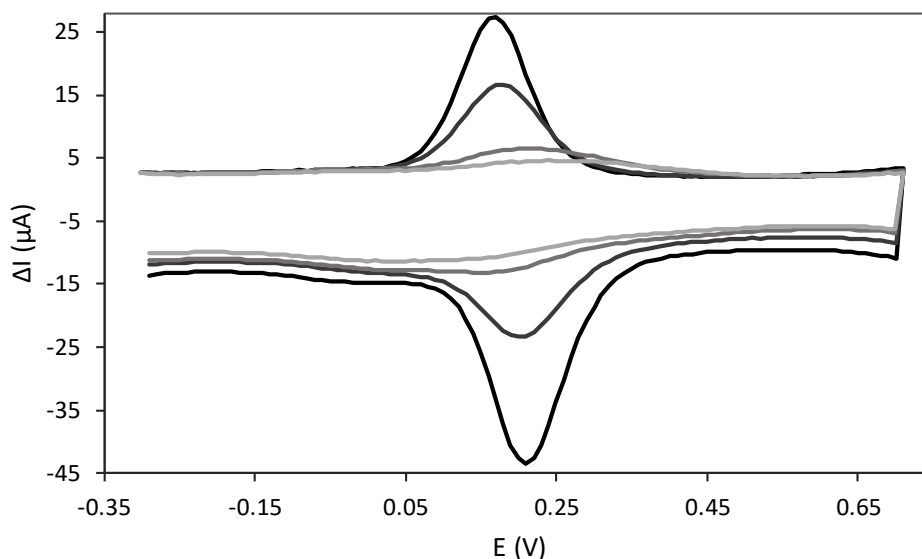


Gráfico 10. Experimento con una disolución 500 μM de ferrocianuro de potasio ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) / 0.1 M Cloruro de potasio (KCl) con adiciones de 10 μL de tensoactivo Ecosurf® EH-3. Voltamperograma sin tensoactivo (línea negra), voltamperograma a concentración 0.0877 mM de tensoactivo, antes de CMC (línea gris oscuro), 0.8617 mM de tensoactivo, valor estimado de CMC (línea gris medio), 1.6902 mM de tensoactivo, aproximadamente dos veces la CMC (línea gris medio). Los voltamperogramas de los experimentos con más adiciones de los tres tensoactivos a esta concentración de sonda molecular se pueden encontrar en el apéndice (véase **Gráfico A3, A4, A5**).

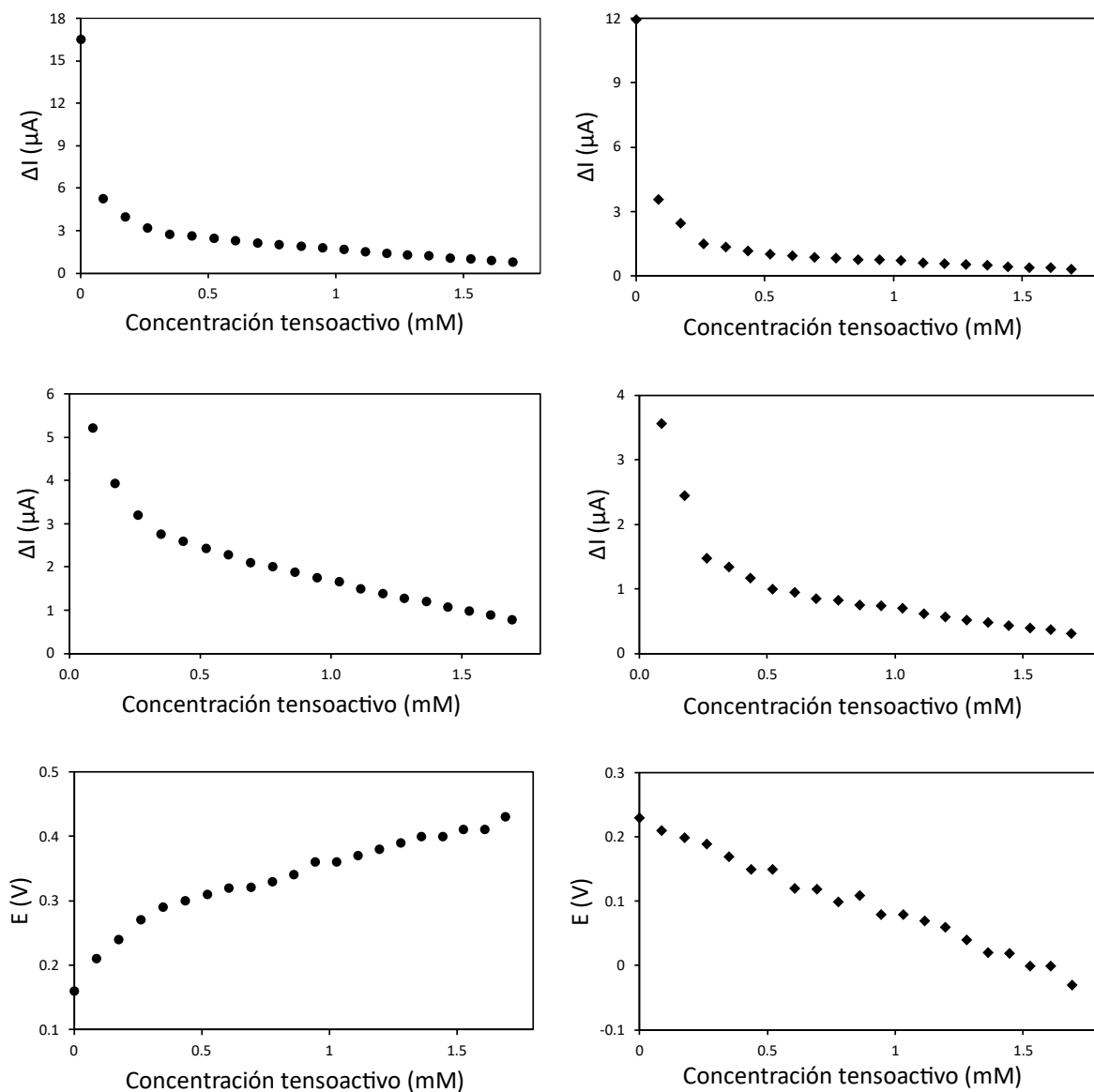


Gráfico 11. Resultados del análisis de pico de oxidación (círculos) y reducción (rombos) a 500 μM de ferrocianuro de potasio al aumentar la concentración del tensoactivo en la disolución.

Después de obtener los resultados mostrados previamente, se decidió analizar los picos de oxidación, debido a que estos nos muestran un comportamiento más claro de la diferencia de intensidad de corriente en función de la concentración del tensoactivo, esto es, que la curva tiene un solo cambio de pendiente, mientras que los datos de la reducción parecen tener 2 cambios de pendiente, además, la oxidación es la reacción principal del centro metálico de nuestra sonda molecular,

pasa de Fe^{2+} a Fe^{3+} , por lo que el utilizar los datos de la oxidación será de gran ayuda, ya que la concentración no sea modificada al inicio por la aplicación de potencial.

Se puede observar en el **Gráfico 11** que el potencial es modificado por la presencia del tensoactivo pero esta propiedad no puede ser utilizada para determinar el valor de la CMC debido a que no se puede definir un punto donde realmente el perfil del grafico cambie abruptamente, al parecer el potencial es sensible a la presencia del tensoactivo pero la presencia de agregados moleculares no produce un cambio en esta propiedad. En el **Gráfico 12** se pueden observar resultados de la experimentación del potencial en función de la concentración de cada tensoactivo, en este se ve claramente que no hay una tendencia clara ni constante por lo que no se determinará la CMC por medio de esta propiedad.

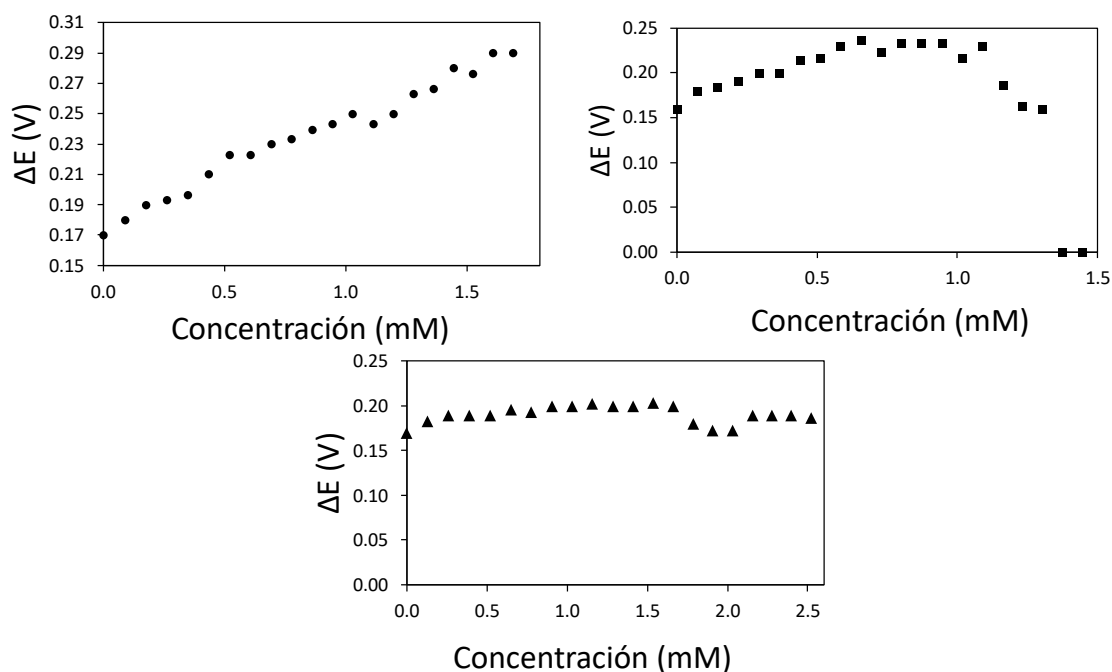


Gráfico 12. Resultados del análisis de potencial a $500 \mu\text{M}$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ al aumentar la concentración del tensoactivo en la disolución. Ecosurf EH-3 [0.0439 M] (círculos), Ecosurf EH-6 [0.0669 M] (cuadros), Ecosurf EH-9 [0.0656 M] (triángulos).

4.4 Ecosurf EH-3.

Después de obtener las condiciones y parámetros apropiados para la voltamperometría, se realizaron 3 repeticiones, de estos se obtuvo el promedio para cada punto de concentración, así como la desviación estándar como se puede observar en el **Gráfico 13**.

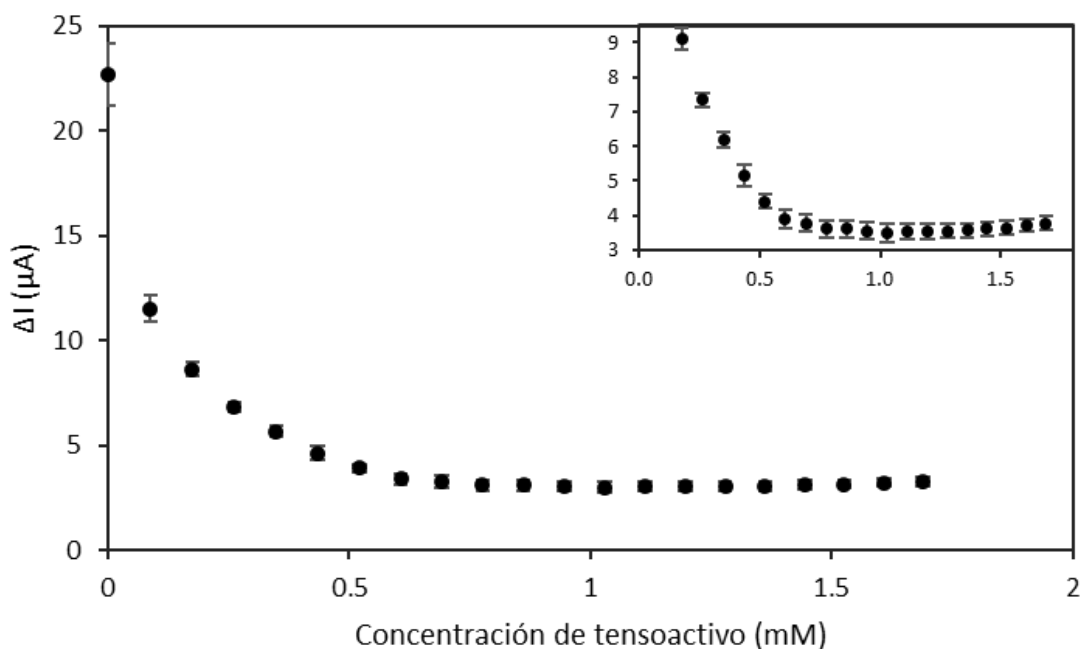


Gráfico 13. Dependencia de la diferencia de intensidad de corriente (ΔI) como función de la concentración de Ecosurf EH-3 en la disolución acuosa. En el recuadro se muestra una ampliación eliminando el primer dato experimental con el fin de que se observen con claridad las barras de desviación estándar.

4.4.1 Representación de los datos para obtener la CMC.

Una vez seleccionados los experimentos con los cuales se determinó el valor de la CMC del tensoactivo, se procedió a analizar de forma empírica cual era la mejor forma de representar los valores obtenidos en un gráfico en donde se pueda observar claramente un cambio en la dependencia de ΔI con la concentración del tensoactivo. Para hacer esto más evidente se pretende linealizar el comportamiento obtenido.

Al observar el gráfico promedio de los tres experimentos se notó una semejanza con el comportamiento que se ve en gráficos de la dependencia de la tensión superficial en función de la concentración de un tensoactivo, por lo que se procedió a hacer un gráfico análogo de diferencia de intensidad de corriente (ΔI) contra el logaritmo natural de la concentración ($\ln[\text{Ecosurf EH-3}]$) (**Gráfico 14**) para lograr linealizar las dos regiones: *Región I*, región de baja concentración de tensoactivo, antes de la CMC; *Región II*, región de alta concentración de tensoactivo, después de la CMC. Aplicar el logaritmo natural a la concentración logró linealizar la primera región, cuyo comportamiento es una disminución notable en la diferencia de intensidad de corriente y se obtuvo un coeficiente de correlación mayor a 0.9, sin embargo, el aplicar el logaritmo natural a la concentración no linealizaba los valores de la segunda región debido a que visualmente en esta, se nota una curvatura la cual nos daría una regresión que no describe fielmente los datos obtenidos.

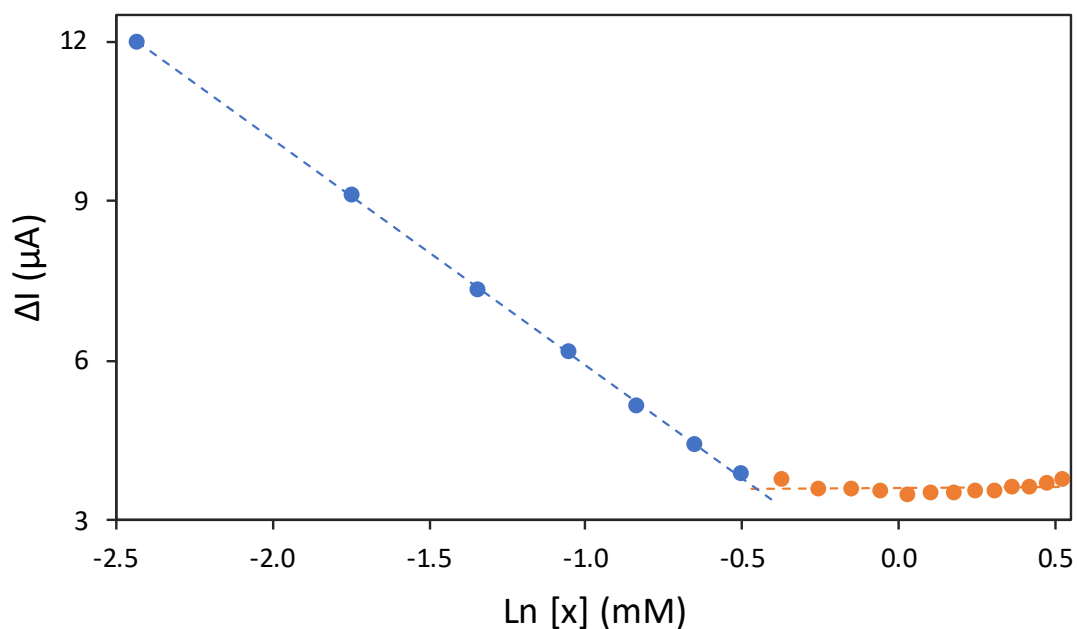


Gráfico 14. Diferencia de intensidad de corriente contra el logaritmo natural de la concentración. La región I (Azul) tiene un coeficiente de determinación 0.9997 y la región II (Naranja) tiene un valor de 0.0129.

4.4.2 Propuestas y selección de representación de los datos.

Para encontrar la mejor representación gráfica en donde fuera más claro el cambio del comportamiento de la señal, una vez alcanzado el valor de la CMC, se realizaron y analizaron 8 propuestas (**Gráficos 15 y 16**)^[11, 46-47]:

- a. π vs $\ln[\textit{Tensoactivo}]$: Dado la similitud del gráfico promedio con un experimento de tensión superficial contra concentración se realizó una analogía con la presión superficial (π), pero tomando los valores de la respuesta de modo que $\pi = \Delta I_{A0} - \Delta I_{Ax}$. Una vez hecho esto se aplica el logaritmo natural a la concentración.
- b. ΔI vs $\ln[\textit{Tensoactivo}]$: Es el análogo de la linealización de tensión superficial contra el logaritmo natural de la concentración, esta es la forma usual en la que se obtiene el valor de la CMC mediante el uso de la tensión superficial al realizar una intersección de dos líneas rectas.
- c. $\ln(\Delta I)$ vs $\ln[\textit{Tensoactivo}]$: En esta representación no se logra linealizar ni la primera ni la segunda región y tiene un comportamiento similar a una “S” invertida. Esta representación no sería muy útil para aplicar una regresión lineal.
- d. $\frac{1}{\Delta I}$ vs $\ln[\textit{Tensoactivo}]$: Se intentó también aplicar el inverso de la respuesta en busca de una mejor representación, se ve un comportamiento similar a las curvas de valoración, sin embargo, el propósito de la representación es que se logre linealizar lo mejor posible para obtener el valor de la CMC y esta representación no cumple con esto.

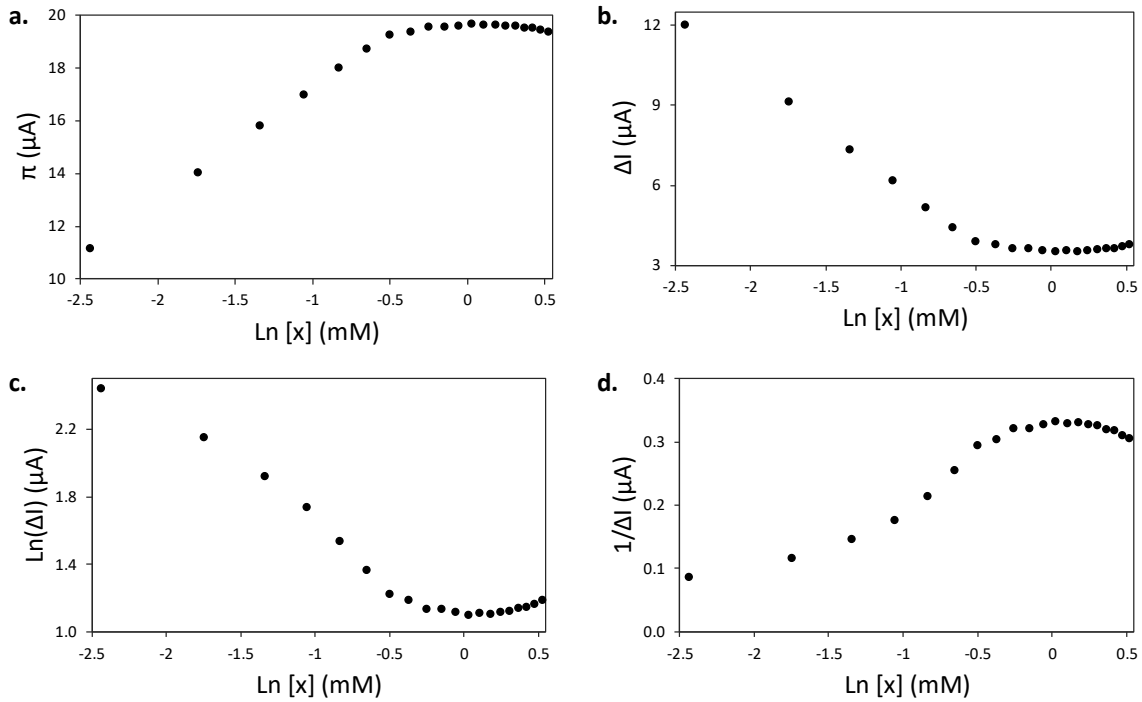


Gráfico 15. Cuatro de las propuestas para la representación de los datos con el logaritmo natural de la concentración del tensoactivo en el eje de las abscisas y en el eje de las ordenadas se alternan las opciones de señal. (a) π vs $\text{Ln}[\text{EH-3}]$; (b) ΔI vs $\text{Ln}[\text{EH-3}]$; (c) $\text{Ln}(\Delta I)$ vs $\text{Ln}[\text{EH-3}]$; (d) $1/\Delta I$ vs $\text{Ln}[\text{EH-3}]$.

- e. π vs [Tensoactivo]: Análogo de la presión superficial (π) contra la concentración de tensoactivo. En esta gráfica se puede observar de una forma más clara que el comportamiento de la señal de este experimento es muy similar al observado en la tensión superficial debido a que este gráfico es muy parecido al obtenido con la presión superficial, sin embargo, como su análogo no linealiza la primera región.
- f. $\text{Ln}(\Delta I)$ vs [Tensoactivo]: Propuesta personal, por lo general se suele graficar la señal contra el logaritmo de la concentración, pero no solo contra el logaritmo de la señal, una vez graficada se puede observar una tendencia más marcada antes y después de la CMC. Visualmente se pueden distinguir dos regiones diferentes una con pendiente negativa y otra con una pequeña pendiente positiva, y parecen ser ambas lineales.

- g. $1/\Delta I$ vs $[Tensoactivo]$: Inverso de la señal contra concentración. En esta representación se nota que los datos de la segunda región tienen una curvatura, algo que no era tan fácil de identificar en los datos originales, en esta representación también se pueden distinguir dos regiones de forma clara sin embargo al obtener los datos de la regresión lineal estos podrían ser interpretados de una forma errónea debido a que existe una curvatura en la segunda región, por lo que la ecuación resultante no representará el comportamiento de los datos.
- h. $\ln(1/\Delta I)$ vs $[Tensoactivo]$: Logaritmo natural del inverso de la señal contra concentración del tensoactivo, en este gráfico se suaviza la curvatura de la segunda región, pero la primera región pierde linealidad debido a que entre estas dos el coeficiente de determinación es mayor para la representación del inverso.

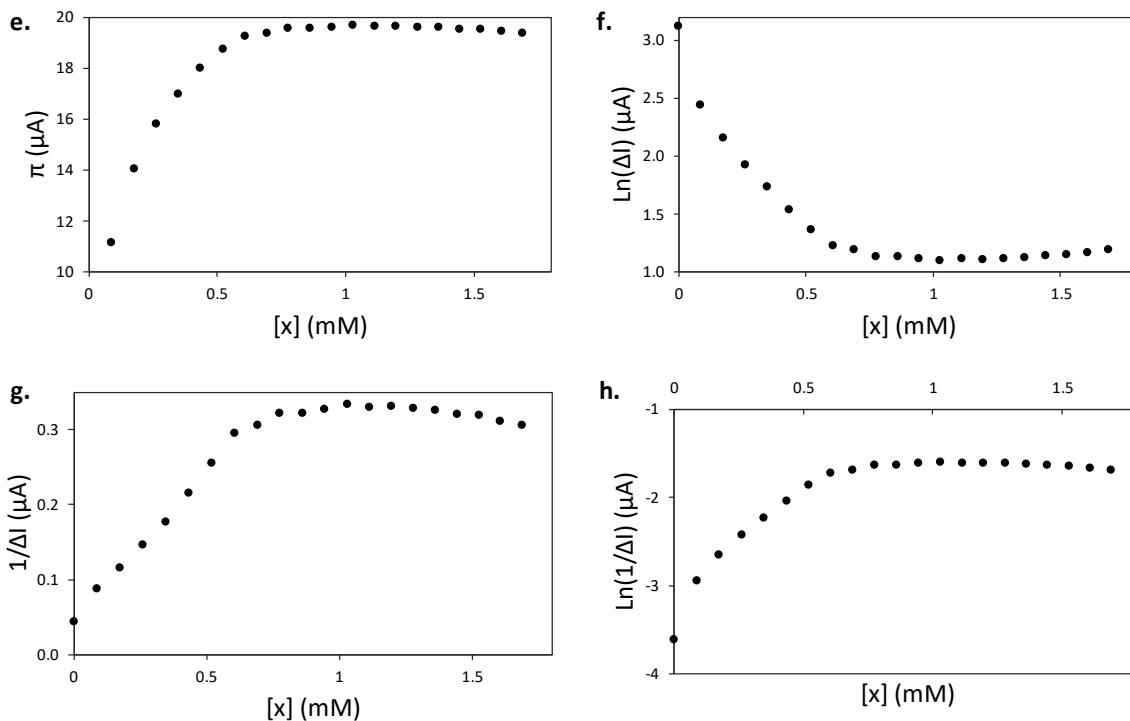


Gráfico 16. Cuatro de las ocho propuestas para la representación de los datos con la concentración del tensoactivo en el eje de las abscisas y en el eje de las ordenadas se alternan las opciones de señal. (e) π vs $[EH-3]$; (f) $\ln(\Delta I)$ vs $[EH-3]$; (g) $1/\Delta I$ vs $[EH-3]$; (h) $\ln(1/\Delta I)$ vs $[EH-3]$.

4.4.3 Selección de la mejor representación.

De estas representaciones se eligieron 3 debido a que el valor del coeficiente de determinación (R^2) de la primera región era mayor que 0.9 y visualmente se veía una diferencia marcada entre las dos regiones, siendo la representación a, b y f las utilizadas para obtener el valor de la CMC.

Para determinar el valor de la concentración micelar crítica se realizaron las regresiones lineales al gráfico de los datos crudos (ΔI vs $[x]$) y las 3 representaciones propuestas seleccionadas, esto se realizó para cada uno de los tres experimentos seleccionados. El valor experimental del sistema en ausencia de tensoactivo no fue incorporado en el análisis debido a que no sigue la tendencia general de la dependencia de la propiedad en presencia del tensoactivo.

Se analizó la R^2 de las ecuaciones que se obtuvieron por medio de la regresión lineal. Este nos da resultados satisfactorios para la primera región de las tres representaciones propuestas ya que el valor esta por arriba de 0.98, sin embargo, debido a que la señal se hace casi constante después de la primera región, por lo tanto, el valor de la pendiente es mínimo el coeficiente de determinación da valores cercanos a cero lo cual significaría dos cosas, una correlación mínima o una línea recta con pendiente 0, una constante (**Ec. 20**).

Para tener un parámetro con el cual se pueda determinar si el comportamiento descrito por la ecuación de la recta que se calculó es adecuado, se utilizó la chi cuadrada, con el cual podemos determinar si la diferencia entre el comportamiento observado y el esperado difiere mucho (**Ec. 21**). Se selecciono la representación con el mayor coeficiente de correlación en la *región I* y con el menor valor de chi cuadrada en la *región II*.

$$R^2 = \left(\frac{\sum(x-\bar{x})(y-\bar{y})}{\sqrt{\sum(x-\bar{x})^2 \sum(y-\bar{y})^2}} \right)^2 \quad \text{Ec.20}$$

$$\chi^2 = \sum \frac{(O-E)^2}{E} \quad \text{Ec.21}$$

Donde: R^2 es el coeficiente de determinación, x es cada dato de las variables independientes, \bar{x} es el promedio de las variables independientes, y es cada dato de las variables dependientes, \bar{y} es el promedio de las variables dependientes. X^2 es Chi cuadrada, O es el comportamiento observado y E es el comportamiento esperado.

Representación		Δ vs [EH-3]			f. Ln[Δ] vs [EH-3]		
Repetición		1	2	3	1	2	3
y_1	m	-13.2372	-15.0246	-16.3237	-2.0570	-2.4148	-2.5108
	B	11.0258	11.4260	12.1776	2.5103	2.5744	2.6478
	R^2	0.9387	0.9164	0.9191	0.9912	0.9887	0.9880
y_2	m	-0.0901	0.1206	0.1669	-0.0264	0.0417	0.0518
	B	3.4030	2.7251	2.9769	1.2237	1.0036	1.0934
	X^2	0.0282	0.0371	0.0303	0.0069	0.0121	0.0081

Tabla 2. Valores obtenidos de los coeficientes de la recta donde y_1 es la región I, y_2 es la región II, m es la pendiente, b la ordenada al origen, R^2 es el coeficiente de determinación y X^2 es la chi cuadrada.

Representación		a. π vs Ln[EH-3]*			b. Δ vs Ln[EH-3]		
Repetición		1*	2	3	1	2	3
y_1	M	3.7469	4.3053	4.6686	-3.7469	-4.3053	-4.6686
	B	19.4559	21.5232	23.4178	1.8408	0.9368	0.7922
	R^2	0.9991	0.9995	0.9986	0.9991	0.9995	0.9986
y_2	M	0.1377	-0.0965	-0.1511	-0.1377	0.0965	0.1511
	B	17.9818	19.6045	21.0551	3.3148	2.8555	3.1549
	X^2	0.0047	0.0059	0.0051	0.0257	0.0401	0.0342

Tabla 3. Continuación tabla 2 donde dos se grafican señal contra el Ln[EH-3]. Experimentos marcados con (*) serán ejemplificados gráficamente.

Una vez que se obtuvieron las ecuaciones correspondientes para cada región (**Tabla 2 y 3**) se procedió a calcular el cruce entre estas para al fin obtener el valor de CMC, este cálculo se muestra de manera grafica en la **Ilustración 22** para que se pueda visualizar lo que se realizó matemáticamente.

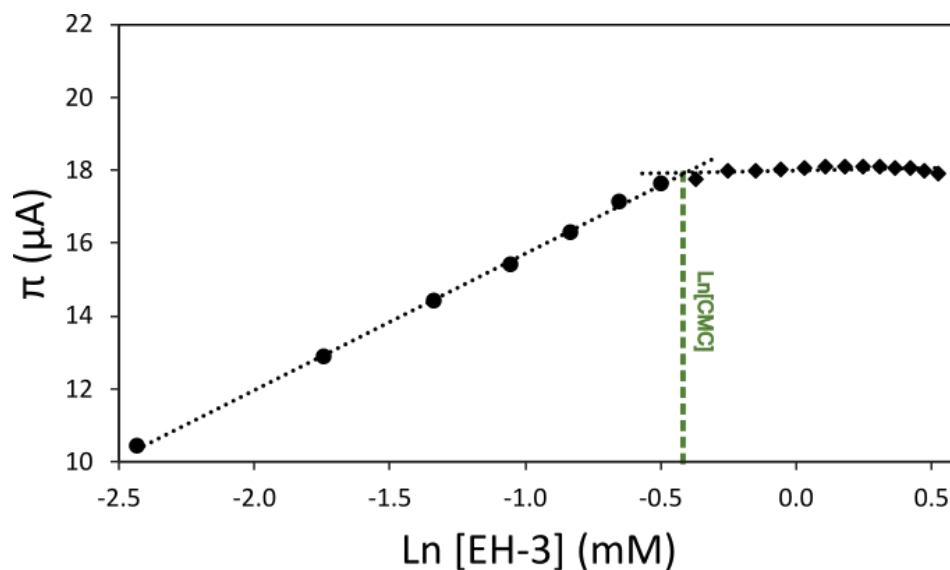


Ilustración 22. Ejemplo gráfico del valor de cruce entre las rectas en la representación π del experimento 1*, en este punto en el eje de las abscisas se obtiene el valor del $\text{Ln}[\text{CMC}]$. Las rectas de este gráfico son las reportadas en la Tabla 3 por lo que el valor del $\text{Ln}[\text{CMC}]$ es de -0.4084. Datos de región I (círculos); datos de la región II (rombos); $\text{Ln}[\text{CMC}]$ (línea gris).

Se obtuvieron 3 valores de CMC para cada representación que después se promediaron (**Tabla 4 y 5**) y se calculó la desviación estándar, obteniendo así un valor promedio para cada una de las 4 propuestas (**Tabla 6**).

CMC (mM)	Representación	ΔI vs [EH-3]			f. $\text{Ln}[\Delta I]$ vs [EH-3]		
	Repetición	1	2	3	1	2	3
	Intersección	0.5798	0.5745	0.5579	0.6336	0.6394	0.6066
	promedio	0.5707			0.6265		

Tabla 4. Valores calculados de la intersección de las dos rectas (región I y II) para cada una de las representaciones.

En el caso de las gráficas donde en el eje de las abscisas se representaba el $\text{Ln}[\text{EH-3}]$, se aplicó la correspondiente función inversa para obtener el valor de la concentración de tensoactivo ($[\text{EH-3}] = e^{\text{Ln}[\text{EH-3}]}$)

CMC (mM)	Representación	a. π vs $\ln[\text{EH-3}]^*$			b. ΔI vs $\ln[\text{EH-3}]$		
	Repetición	1*	2	3	1	2	3
	Intersección	-0.4084	-0.4359	-0.4902	-0.4084	-0.4359	-0.4902
	$e^{\ln[\text{EH-3}]}$	0.6647	0.6467	0.6125	0.6647	0.6467	0.6125
	Promedio	0.6413			0.6413		

Tabla 5. Valores calculados de la intersección de las dos rectas (región I y II) y su tratamiento matemático, para cada una de las representaciones.

4.4.4 Valores obtenidos de CMC del Ecosurf EH-3.

Los valores que se obtuvieron para el Ecosurf EH-3 de estas representaciones se muestran en la **Tabla 6**:

Representación	ΔI vs [EH-3]	$\ln(\Delta I)$ vs [EH-3]	π vs $\ln[\text{EH-3}]$	ΔI vs $\ln[\text{EH-3}]$
CMC (mM)	0.5707 ± 0.0114	0.6265 ± 0.0175	0.6413 ± 0.0265	0.6413 ± 0.0265

Tabla 6. Valores finales de CMC obtenidos del promedio de los tres experimentos de cada una de las representaciones propuestas del Ecosurf EH-3 con su respectiva desviación estándar.

4.5 Ecosurf EH-6.

La segunda molécula analizada fue el Ecosurf EH-6, al igual que con el Ecosurf EH-3 se realizaron 3 repeticiones y se obtuvo el promedio para cada punto, así como la desviación estándar (**Gráfico 17**).

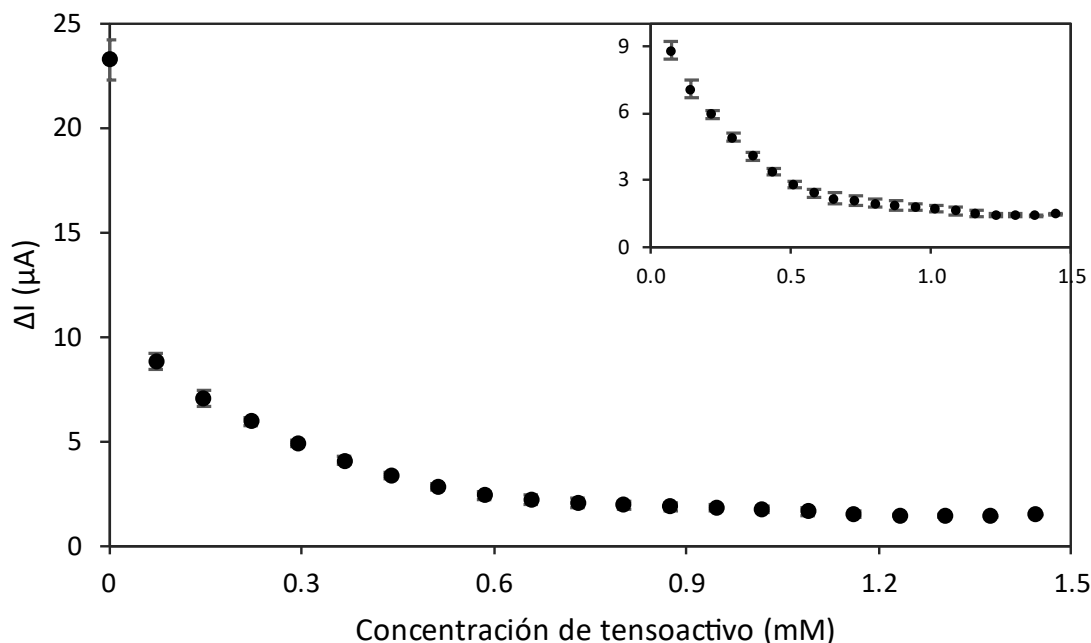


Gráfico 17. Dependencia de la diferencia de intensidad de corriente (ΔI) como función de la concentración de Ecosurf EH-6 en la disolución acuosa. En el recuadro se muestra una ampliación con el fin de que se observen con claridad las barras de desviación estándar.

Una vez que se obtuvieron los datos con los cuales se determinó el valor de la CMC del tensoactivo, se procedió a analizar de forma empírica las representaciones que se eligieron para el tensoactivo Ecosurf EH-3 en el punto (4.4.2). Los gráficos de las propuestas se encuentran adjuntos en el apéndice (véase **Gráfico A6**).

De estas representaciones se eligieron las mismas 3 debido a que el valor del coeficiente de determinación (R^2) de la primera región era mayor que 0.9, visualmente se veía una diferencia marcada entre las dos regiones para obtener el valor de la CMC.

Se realizó el mismo análisis de los gráficos propuestos que en el análisis del Ecosurf EH-3.

Representación		ΔI vs [EH-6]			f. Ln[ΔI] vs [EH-6]		
Repetición		1	2	3	1	2	3
y_1	m	-11.8036	-11.7647	-12.8861	-2.4300	-2.5763	-2.5905
	B	8.8001	8.6288	9.3964	2.3078	2.3161	2.3998
	R ²	0.9444	0.9647	0.9600	0.9903	0.9988	0.9996
y_2	m	-1.3833	-0.7785	-0.8663	-0.7538	-0.4798	-0.5026
	B	3.2921	2.3952	2.6236	1.3831	0.9509	1.0584
	X ²	0.0337	0.0736	0.0182	0.0375	0.1236	0.0224

Tabla 7. Valores obtenidos de los coeficientes de la recta donde y_1 es la región I, y_2 es la región II, m es la pendiente, b la ordenada al origen, R^2 es el coeficiente de determinación y X^2 es la chi cuadrada.

Representación		a. π vs Ln[EH-6]			b. ΔI vs Ln[EH-6]*		
Repetición		1	2	3	1	2	3*
y_1	M	3.0906	3.0435	3.3475	-3.0906	-3.0435	-3.3475
	B	21.5234	22.2747	23.5281	0.9300	0.8320	0.8386
	R ²	0.9909	0.9881	0.9915	0.9909	0.9881	0.9915
y_2	M	1.4077	0.8172	0.8846	-1.4077	-0.8172	-0.8846
	B	20.5860	21.5127	22.6352	1.8673	1.5940	1.7314
	X ²	0.0014	0.0032	0.0007	0.0192	0.0502	0.0102

Tabla 8. Continuación tabla 7 donde dos se grafican señal conta el Ln[EH-6]. Experimentos marcados con (*) serán ejemplificados gráficamente.

Con las ecuaciones correspondientes para cada región (**Tabla 7 y 8**) se procedió a calcular el cruce entre estas para al fin obtener el valor de CMC, este cálculo se muestra de manera grafica en la **Ilustración 23** para que se pueda visualizar lo que se realizó matemáticamente.

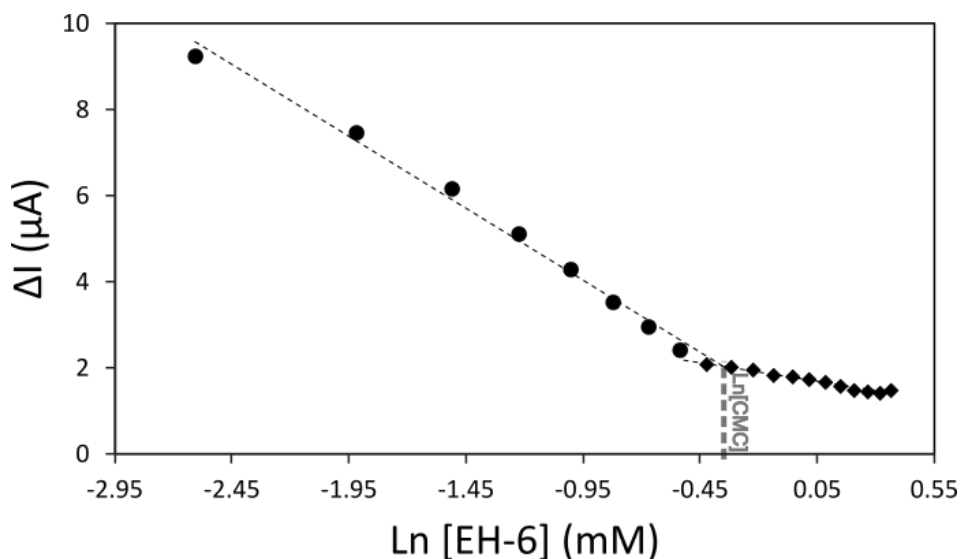


Ilustración 23. Ejemplo grafico del valor de cruce entre las rectas en la representación b del experimento 3*, en este punto en el eje de las abscisas se obtiene el valor del Ln[CMC]. Las rectas de este grafico son las reportadas en la Tabla 4 por lo que el valor del Ln[CMC] es de -0.3625. Datos de región I (círculos); datos de la región II (rombos); Ln[CMC] (línea gris).

Se obtuvieron 3 valores de CMC para cada representación que después se promediaron (**Tabla 9 y 10**) y se calculó la desviación estándar, obteniendo así un valor promedio para cada una de las 4 propuestas (**Tabla 11**).

CMC (mM)	Representación	ΔI vs [EH-6]			f. Ln[ΔI] vs [EH-6]		
	Repetición	1	2	3	1	2	3
	Intersección	0.5286	0.5674	0.5635	0.5517	0.6512	0.6425
	promedio	0.5531			0.6151		

Tabla 9. Valores calculados de la intersección de las dos rectas (región I y II) para cada una de las representaciones.

En el caso de las gráficas donde en el eje de las abscisas se representaba el Ln[EH-6], se aplicó la correspondiente función inversa para obtener el valor de la concentración de tensoactivo ($[EH-6]=e^{Ln[EH-6]}$)

CMC (mM)	Representación	a. π vs Ln[EH-6]			b. ΔI vs Ln[EH-6]*		
	Repetición	1	2	3	1	2	3*
	Intersección	-0.5570	-0.3423	-0.3625	-0.5570	-0.3423	-0.3625
	$e^{\text{Ln[EH-6]}}$	0.5730	0.7102	0.6959	0.5730	0.7102	0.6959
	Promedio	0.6597			0.6597		

Tabla 10. Valores calculados de la intersección de las dos rectas (región I y II) y su tratamiento matemático, para cada una de las representaciones.

Los valores que se obtuvieron para el Ecosurf EH-6 de estas representaciones se muestran en la **Tabla 11**:

Representación	ΔI vs [EH-6]	$\text{Ln}(\Delta I)$ vs [EH-6]	π vs Ln[EH-6]	ΔI vs Ln[EH-6]
CMC (mM)	0.5531 ± 0.0214	0.6151 ± 0.0551	0.6597 ± 0.0754	0.6597 ± 0.0754

Tabla 11. Valores finales de CMC obtenidos del promedio de los tres experimentos de cada una de las representaciones propuestas del Ecosurf EH-6 con su respectiva desviación estándar.

4.6 Ecosurf EH-9.

El Ecosurf EH-9 fue la última molécula analizada, al igual que con el Ecosurf EH-3 y el Ecosurf EH-6 se realizaron 3 repeticiones y se obtuvo el promedio para cada punto, así como la desviación estándar (**Gráfico 18**).

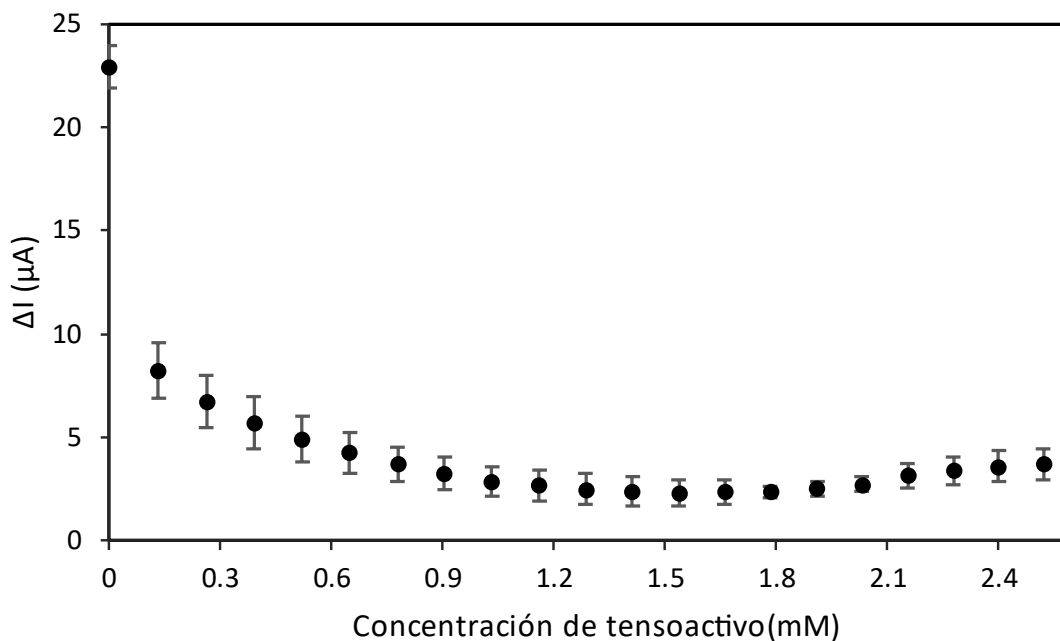


Gráfico 18. Dependencia de la diferencia de intensidad de corriente (ΔI) como función de la concentración de Ecosurf EH-9 en la disolución acuosa.

Se procedió a analizar de forma empírica las representaciones que se eligieron para el tensoactivo Ecosurf EH-3 en el punto (4.4.2) con los experimentos con los cuales se determinaría la CMC de este tensoactivo. Los gráficos de las propuestas se encuentran adjuntos en el apéndice (véase **Gráfico A7**).

Se eligieron las mismas 3 representaciones debido a que el valor del coeficiente de determinación (R^2) de la primera región era mayor que 0.9, visualmente se veía una diferencia marcada entre las dos regiones para obtener el valor de la CMC.

Se realizó el mismo análisis de los gráficos propuestos como en el análisis del Ecosurf EH-3 (4.4.3).

Representación		Δ vs [EH-9]			f. Ln[Δ] vs [EH-9]*		
Repetición		1	2	3	1*	2	3
y_1	M	-4.3385	-4.9066	-3.7243	-1.0860	-0.8949	-1.0286
	B	7.3151	9.1512	6.4299	2.1149	2.3002	1.9698
	R ²	0.9012	0.9089	0.8948	0.9850	0.9689	0.9739
y_2	M	1.4642	1.8914	1.5014	0.5763	0.5241	0.5955
	B	-0.3958	-0.3271	-0.4996	-0.2404	0.1740	-0.2917
	X ²	0.0091	0.2887	0.0203	0.0038	0.0692	0.0075

Tabla 12. Valores obtenidos de los coeficientes de la recta donde y_1 es la región I, y_2 es la región II, m es la pendiente, b la ordenada al origen, R^2 es el coeficiente de determinación y X^2 es la chi cuadrada.

Representación		a. π vs Ln[EH-9]			b. Δ vs Ln[EH-9]		
Repetición		1	2	3	1	2	3
y_1	M	2.6425	2.9790	2.2913	-2.6425	-2.9790	-2.2913
	B	21.1297	17.8299	20.6657	2.7470	3.9801	2.4876
	R ²	0.9989	0.9910	0.9981	0.9989	0.9910	0.9981
y_2	M	-2.5353	-2.7638	-2.5910	2.5353	2.7638	2.5910
	B	23.0364	20.1545	22.3792	0.8403	1.6555	0.7741
	X ²	0.0063	0.0894	0.0085	0.0653	0.5021	0.0836

Tabla 13 Continuación tabla 7 donde dos se grafican señal conta el Ln[EH-9]. Experimentos marcados con (*) serán ejemplificados gráficamente.

Con las ecuaciones correspondientes para cada región (**Tabla 12 y 13**) se procedió a calcular el cruce entre estas para al fin obtener el valor de CMC, este cálculo se muestra de manera grafica en la **Ilustración 24** para que se pueda visualizar lo que se realizó matemáticamente.

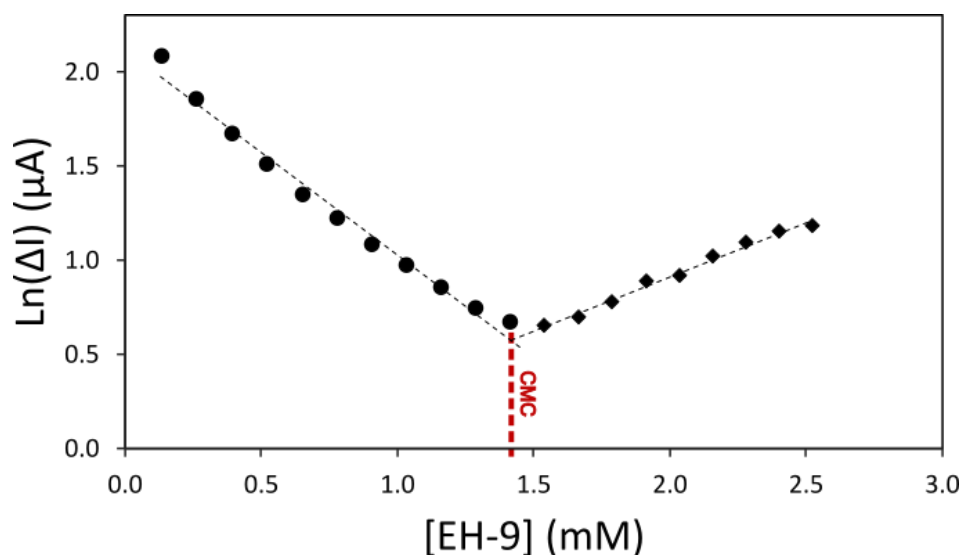


Ilustración 24. Ejemplo grafico del valor de cruce entre las rectas en la representación f del experimento 1*, en este punto en el eje de las abscisas se obtiene el valor de la CMC. Las rectas de este grafico son las reportadas en la Tabla 6 por lo que el valor de la CMC es de 1.4168 mM. Datos de región I (círculos); datos de la región II (rombos); CMC (línea gris).

Se obtuvieron 3 valores de CMC para cada representación que después se promediaron (**Tabla 14 y 15**) y se calculó la desviación estándar, obteniendo así un valor promedio para cada una de las 4 propuestas (**Tabla 16**).

CMC (mM)	Representación	ΔI vs [EH-9]			f. Ln[ΔI] vs [EH-9]*		
	Repetición	1	2	3	1*	2	3
	Intersección	1.3288	1.3943	1.3261	1.4168	1.4983	1.3925
	promedio	1.3497			1.4359		

Tabla 14. Valores calculados de la intersección de las dos rectas (región I y II) para cada una de las representaciones.

En el caso de las gráficas donde en el eje de las abscisas se representaba el Ln[EH-9], se aplicó la correspondiente función inversa para obtener el valor de la concentración de tensoactivo ($[EH-9]=e^{Ln[EH-9]}$)

CMC (mM)	Representación	a. π vs Ln[EH-9]			b. ΔI vs Ln[EH-9]		
	Repetición	1	2	3	1	2	3
	Intersección	0.3682	0.4048	0.3510	0.3682	0.4048	0.3510
	$e^{\text{Ln[EH-9]}}$	1.4452	1.4990	1.4204	1.4452	1.4990	1.4204
	Promedio	1.4549			1.4549		

Tabla 15. Valores calculados de la intersección de las dos rectas (región I y II) y su tratamiento matemático, para cada una de las representaciones.

Los valores que se obtuvieron para el Ecosurf EH-9 de estas representaciones se muestran en la **Tabla 16**:

Representación	ΔI vs [EH-9]	$\text{Ln}(\Delta I)$ vs [EH-9]	π vs Ln[EH-9]	ΔI vs Ln[EH-9]
CMC (mM)	1.3497 ± 0.0386	1.4359 ± 0.0554	1.4549 ± 0.0402	1.4549 ± 0.04202

Tabla 16. Valores finales de CMC obtenidos del promedio de los tres experimentos de cada una de las representaciones propuestas del Ecosurf EH-9 con su respectiva desviación estándar.

4.7 Comparación de los valores de CMC obtenidos y los reportados en la literatura.

En la literatura se realizó una búsqueda exhaustiva de información relevante concerniente a la CMC, sin embargo, solo se encontraron dos fuentes en las cuales venía reportado el valor de la concentración micelar crítica de los tensoactivos estudiados.

Algo que es importante resaltar es que, en las dos fuentes en donde se reporta la concentración micelar crítica de esta familia de tensoactivos solo en uno de ellos se indica la metodología para obtenerlo. Se puede deducir que el fabricante (DOW Chemicals) utilizó una metodología usual para la determinación de este valor por lo que tanto el fabricante como el trabajo de Zuñiga, R. tienen una matriz compuesta únicamente de agua y tensoactivo.

En este trabajo se utilizó una matriz más compleja que estaba compuesta de cuatro compuestos: agua, la sonda molecular (ferrocianuro de potasio), el electrolito soporte (cloruro de potasio) y el tensoactivo correspondiente. Es notoria la diferencia entre este sistema y los otros dos, sin embargo, creemos que estos 2 compuestos adicionales no afectan a la CMC debido a que los tensoactivos no son iónicos, por lo tanto, a los tensoactivos de este tipo la adición de electrolitos afecta mínimamente la CMC y el efecto que tienen estos iones sobre esta es la disminución de su valor.

Para realizar la comparación entre los valores de CMC se eligieron los valores de las representaciones a y b debido a que estas representaciones cumplían con tener el mayor coeficiente de determinación (R^2) en la recta de la región I y el valor mínimo de la chi cuadrada (χ^2) en la recta de la región II.

Ecosurf	CMC (mM)		
	DOW	Anillo Du Noüy	VPD
<i>EH-3</i>	0.8715	0.2215	0.6413
<i>EH-6</i>	1.3384	0.2580	0.6597
<i>EH-9</i>	1.3078	0.2285	1.4549

Tabla 17. Valores reportados de CMC, DOW Chemicals no especifica el método de obtención de este valor. Anillo de Du Noüy valores obtenidos del trabajo de Zuñiga, R.^[24] Valor de voltamperometría de pulso diferencial obtenido de la representación a (π vs $\ln[T]$).

Los valores observados en la **Tabla 17** son diferentes, como se esperaría de la determinación de la CMC por medio de diferentes técnicas, sin embargo, cabe destacar que el comportamiento que sigue cada grupo de valores según su técnica es semejante, al menos en los valores reportados por DOW y Zuñiga siendo el Ecosurf EH-3 la molécula con el valor más pequeño de CMC, después el EH-9 y finalmente el Ecosurf EH-6 tiene el valor mayor de los tres.

Nuestra hipótesis es que los valores obtenidos por VDP no tienen un efecto debido a la presencia de electrolitos, como podría esperarse en el caso de los tensoactivos no iónicos, en donde se observa una disminución, esto se puede observar en el valor de CMC del Ecosurf EH-9 ya que este valor es muy parecido al reportado por DOW.

En el caso de la VDP, los valores de CMC aumentan a medida que la molécula de tensoactivo aumenta su región polar o hidrofílica mediante su grado de etoxilación. Este comportamiento es el esperado acuerdo a tres conclusiones de algunos autores que han estudiado a este tipo de tensoactivos:

- 1.- La etoxilación de una a tres unidades de óxido de etileno contribuye a la hidrofilia de la molécula significativamente.^[48]
- 2.- La CMC aumenta si la cadena hidrofóbica se mantiene constante y el grado de etoxilación aumenta, eso sucede entre los tensoactivos denominados Deceth-3 y Deceth-6 los cuales tienen la misma longitud de

cadena alquílica, pero diferente grado de etoxilación. En estos se muestra que la CMC del Deceth-6 que tiene un grado de etoxilación de seis, es mayor a la de su semejante, pero con un grado igual a tres. ^[49]

3.- En los tensoactivos no iónicos, el aumento de la longitud del grupo hidrofílico (óxido de etileno en este caso) produce un aumento del valor de la CMC. ^[50]

Tomando en cuenta que la única diferencia entre las estructuras de estos tensoactivos solo son los mol de óxido de etileno, los cuales al aumentar su número aumentan la polaridad o hidrofilia de la molécula, es razonable pensar que los valores de CMC siguen esta propiedad y por lo tanto los resultados obtenidos por medio de la VDP son más congruentes con lo que algunos autores han encontrado acerca de este tipo de tensoactivos a comparación de los otros valores encontrados de esta propiedad.

Estos tres valores de CMC para cada tensoactivo no son absolutos ni mucho menos incorrectos entre sí, sino que simplemente son parte de un intervalo de CMC en el cual dependiendo de la técnica con la cual lo determines habrá una variación o desviación. Como se puede observar en la **Tabla 17** estos valores se encuentran en una vecindad uno de otro por lo que al tener más valores de CMC se puede refinar este intervalo y mientras más información se tenga al respecto los límites inferiores o superiores de este intervalo serán confirmados, sin embargo, los valores obtenidos en este trabajo son importantes debido a que aportan más información acerca de la ubicación de esta CMC.

Los valores de CMC reportados pueden ser útiles dependiendo de la aplicación para la cual se requiera, por lo que una ventaja de la VDP con respecto a las otras técnicas es que se puede determinar la CMC a condiciones más realistas de una matriz aplicable al mundo real, y no solo el tensoactivo en agua.

5. Análisis de la técnica.

5.1 Repetibilidad del sistema.

Para estudiar la repetibilidad de la técnica se analizaron los voltamperogramas cíclicos de los experimentos con los cuales se obtuvo el valor de la concentración micelar crítica.

Debido a que la voltamperometría cíclica es una técnica que nos brinda información acerca del sistema, se analizaron tres parámetros: la intensidad de pico anódico (para verificar que tengamos la concentración esperada de la sonda molecular), su respectivo potencial de pico (para verificar que el electrodo de referencia se mantiene estable) y la pendiente del pico (para verificar que el pulido del electrodo de trabajo sea adecuado, constate y reproducible).

Para evaluar la repetibilidad del sistema se calculó el valor del coeficiente de variación (%CV), este valor se obtiene al dividir la desviación estándar de la respuesta entre su promedio y multiplicando por cien para obtener un porcentaje. Para aceptar este criterio se debe obtener un valor %CV < 10%.^[51]

En la siguiente tabla se muestran los resultados de la repetibilidad.

i_{pa} (mA)		
5.19×10^{-3}	5.20×10^{-3}	5.36×10^{-3}
5.23×10^{-3}	5.33×10^{-3}	5.44×10^{-3}
5.27×10^{-3}	5.16×10^{-3}	5.19×10^{-3}
Promedio	S	%CV
5.26×10^{-3}	9.31×10^{-5}	1.77%

Tabla 18. Resultados de la intensidad de corriente del pico anódico (i_{pa}) de la voltamperometría cíclica medidos al inicio de cada sesión durante el periodo de experimentación del proyecto. El valor de i_{pa} corresponde la concentración de ferrocianuro de potasio que es de 500 μ M con su correspondiente electrolito soporte, cloruro de potasio 0.1 M.

Como aclaración, los datos de la tabla no fueron tomados en un mismo día si no que son el resultado de tres meses de experimentación por lo que a pesar de que haya sido un intervalo de tiempo significativo el equipo y la instrumentación tiene un comportamiento estable.

Como se puede observar en la **Tabla 18** el valor del porcentaje del coeficiente de variación es de 1.77 % y es menor que 10% por lo tanto se puede concluir que el sistema es repetible.

5.2 Potencial del pico anódico.

Para saber si el potencial se mantenía estable, por lo tanto, las disoluciones y el tensoactivo no afectan al electrodo de referencia que es el encargado de este valor, se obtuvo el valor del potencial y se realizó una prueba similar a la de la repetibilidad del sistema.

En el caso del potencial se usará el mismo valor de coeficiente de variación como criterio de aceptación (%CV < 10%), sin embargo, ya que este es un parámetro que no nos brinda información acerca de la CMC este parámetro no afecta a la repetibilidad del sistema. En la **Tabla 19** se muestran los resultados.

E _p (V)		
0.2278	0.2279	0.2247
0.2218	0.2157	0.2157
0.2279	0.2248	0.2248
Promedio	S	%CV
0.2234	0.0048	2.16%

Tabla 19. Valores del potencial de pico anódico, valores asociados a la sonda molecular, estos valores tienen que mantenerse en un intervalo pequeño para determinar si el electrodo de referencia está en buenas condiciones y no es influenciado por el tensoactivo.

El %CV obtenido de la **Tabla 19** es menor a 10% por lo que se puede decir que el electrodo se comporta de una forma constante sin que el potencial se altere, esto

se debe a que al final de la experimentación el electrodo se reacondiciona y se mantiene en una disolución de cloruro de potasio 1 M, esto se hizo para que no se adsorbiera el tensoactivo en la membrana del electrodo de referencia y por los resultados obtenidos de este procedimiento funcionó.

5.3 Pendiente del pico.

La pendiente del pico nos habla acerca del pulido del electrodo de trabajo por consecuencia del trabajo experimental del analista. Mientras la pendiente sea mayor esto será indicio de que se llegó al acabado espejo del electrodo y el pulido es el óptimo, si no es así para una misma disolución puede haber diferentes valores de pendiente y por lo tanto la intensidad de corriente del pico catódico será menor o no será reproducible.

m (mA/V)		
0.07059	0.07181	0.07326
0.07206	0.07412	0.07576
0.07287	0.07109	0.0721
Promedio	S	%CV
0.07263	0.0016	2.19%

Tabla 20. Valores de la pendiente de pico anódico, asociados con la transferencia de electrones en la reacción de oxidación.

De la **Tabla 20** podemos hacer un análisis similar al del potencial de pico anódico, el %CV obtenido es menor a 10% y por lo tanto se puede decir que el pulido es correcto. Los valores de la intensidad de la corriente también son el resultado de un buen pulido y este parámetro depende en mayor medida del analista por lo que se puede mejorar con el tiempo o con una buena capacitación al inicio de la experimentación.

6. Conclusión.

6.1 Conclusión general.

La voltamperometría de pulso diferencial puede ser utilizada para determinar la CMC de anfifilos no iónicos por medio de una sonda molecular cuya reacción REDOX sea de naturaleza reversible, esta técnica se puede emplear para ilustrar que una técnica no solo tiene un uso determinado, sino que puede ser una herramienta para determinar otro tipo de propiedades.

Se demostró que la dilución afecta a la respuesta y se desarrolló una metodología para eliminar a este efecto de la respuesta, para así solo visualizar como afecta el tensoactivo a la sonda molecular.

Se requieren volúmenes pequeños de tensoactivo para lograr obtener el valor de la CMC y en general no se requiere de una cantidad grande de los materiales, además de que esta técnica tiene límites de detección a menores concentraciones que la voltamperometría cíclica. La técnica tiene una buena repetibilidad y ésta, se puede mejorar a lo largo del tiempo debido a que algunos factores dependen del analista.

Se logró determinar el valor de la concentración micelar crítica de algunos tensoactivos miembros de la familia de anfifilos Ecosurf EH, como se esperaba, hubo una tendencia debido a la estructura de estos, siendo esta, que a mayor parte hidrofílica la CMC es mayor.

Esta técnica estará a disposición de futuras generaciones de los estudiantes de la Facultad de Química como otra técnica alternativa para determinar la CMC, para que ellos puedan tener una experiencia utilizando esta metodología y tengan otro enfoque y aprovechamiento de las técnicas electroquímicas.

6.2 Conclusión Ecosurf EH-3.

El comportamiento de la diferencia de intensidad de corriente al agregar concentración de tensoactivo es muy similar a la observada en experimentos de tensión superficial. Esto es una ventaja debido a que se pueden realizar análisis análogos para obtener el valor de la concentración micelar crítica.

Debido a los criterios seleccionados para tener una buena representación gráfica de los datos obtenidos, se seleccionó la representación de π contra el logaritmo natural de la concentración del tensoactivo debido a que tiene el mayor coeficiente de determinación y la menor chi cuadrada. El valor de la CMC del tensoactivo Ecosurf® EH-3 es de 0.6413 mM.

6.3 Conclusión Ecosurf EH-6.

Debido a la estructura química del Ecosurf EH-6 se puede observar una pérdida de la señal en las adiciones a altas concentraciones, esto puede deberse a que la parte hidrofílica aumenta con respecto al Ecosurf EH-3, como se espera de esto, la CMC es mayor con respecto a la CMC.

Debido a los criterios seleccionados para tener una buena representación gráfica de los datos obtenidos, se seleccionó la representación de π contra el logaritmo natural de la concentración del tensoactivo debido a que tiene el mayor coeficiente de determinación y la menor chi cuadrada. El valor de la CMC del tensoactivo Ecosurf® EH-6 es de 0.6597 mM.

6.4 Conclusión Ecosurf EH-9.

El Ecosurf EH-9 se comportó de una forma diferente a los otros dos tensoactivos de su familia, a diferencia del Ecosurf EH-6 no hubo una pérdida de la señal en las adiciones a altas concentraciones, a diferencia del Ecosurf EH-3, a altas concentraciones la señal aumentaba significativamente en vez de mantenerse casi constante. La parte hidrofílica de este tensoactivo es la más grande de los tres anfifilos analizados y esto podría ser indicio de las diferencias con respecto al Ecosurf EH-3 y 6, como se espera de esto la CMC es la mayor de los tres.

Se seleccionó la representación de π contra el logaritmo natural de la concentración del tensoactivo debido a que tiene el mayor coeficiente de determinación y la menor chi cuadrada. El valor de la CMC del tensoactivo Ecosurf® EH-9 es de 1.4549 mM.

6.5 Conclusión análisis de la técnica.

Se demostró de una manera objetiva que la técnica es repetible, todos los factores que pueden alterar a la experimentación pueden mantenerse bajo control si se realiza un buen trabajo experimental antes y después de cada sesión experimental.

Se obtuvo información adicional de como almacenar, manipular y acondicionar de manera adecuada el material para que la reproducibilidad fuera la esperada. Parámetros importantes como el pulido del electrodo de trabajo, el almacenamiento del electrodo de referencia y el lavado del material, son importantes al realizar experimentos de voltamperometría de pulso diferencial para determinar la CMC.

7. Posibles proyectos y mejora continua de la técnica.

Para seguir desarrollando esta metodología es necesario:

- Realizar una validación completa de la técnica.
- Comprender el mecanismo por el cual se pueden detectar agregados moleculares al hacer un seguimiento por medio de una sonda molecular.
- Acondicionar la técnica para distintos tipos de tensoactivos.
- Verificar la técnica con una sonda molecular diferente.
- Optimizar el arreglo experimental utilizado en el laboratorio.
- Dependencia de la CMC con la temperatura con esta técnica.
- Comparación entre esta y otras técnicas para determinar la CMC.
- Automatizar partes del proceso, como programación de experimentos, agitación, o adición de tensoactivo.
- Utilizar los demás parámetros de la respuesta del voltamperograma de pulso diferencial para realizar estudios complementarios del sistema.
- Utilizar una matriz semejante a la de una aplicación real.
- Implementar otras técnicas electroquímicas semejantes a la voltamperometría cíclica o de pulso diferencial para calcular la CMC.

8. Bibliográfia.

- [1] Ghosh, S., Ray, A., Pramanik, N. *Self-assembly of surfactants: An overview on general aspects of amphiphiles*. *Biophysical Chem.* **2020**, 265, 106429. DOI: 10.1016/j.bpc.2020.106429
- [2] Tadros, T. F. *Applied surfactants: Principles and applications*. Wiley-VCH: Weinheim, **2005**; pp. 399-432.
- [3] Adamik, R., Buchholcz, B., Darvas, F., Sipos, G., Novák, Z. *The potential of micellar media in the synthesis of DNA-Encoded libraries*. *Chemistry – A European Journal* **2022**, 28 (20), e202103967. DOI: 10.1002/chem.202103967
- [4] Moreno, M., Mazur, L. P., Weschenfelder, S. E., Regis, R. J., de Souza, R. A., Marinho, B. A., da Silva, A., de Souza, S. M. G. U., de Souza, A. A. U. *Water and wastewater treatment by micellar enhanced ultrafiltration – A critical review*. *Journal of Water Process Engineering* **2022**, 46, 102574. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.102574
- [5] Chowdhury, S., Shrivastava, S., Kakati, A., Sangwai, J. S. *Comprehensive review on the role of surfactants in the chemical enhanced oil recovery process*. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2022**, 61 (1), 21–64. DOI: 10.1021/acs.iecr.1c03301
- [6] Ramyasree, J., Hindustan, A. A., Chinthaguinjala, H., Reshma, T., Chenga Venkata, H. V., Yedire Bharath, K. *Solubility enhancement of drugs with aid of surfactants: research done since last two decades*. *Int. J. Life Sci. Pharma Res.* **2020**, 11 (5), 11-16. DOI: 10.22376/ijpbs/lpr.2020.10.5.P11-16
- [7] Le, T. T., Kim, D. *Folate-PEG/Hyd-curcumin/C18-g-PSI micelles for site specific delivery of curcumin to colon cancer cells via Wnt/ β -catenin signaling pathway*. *Materials Science and Engineering: C* **2019**, 101, 464–471. DOI: 10.1016/j.msec.2019.03.100
- [8] Dolgin, E. *Cell biology's new phase*. *Nature* **2018**, 555, 300- 302.

- [9] Mabrouk, M. M., Hamed, N. A., Mansour, F. R. *Physicochemical and electrochemical methods for determination of critical micelle concentrations of surfactants: a comprehensive review*. *Monatsh. Chem.* **2022**, 153, 125–138. DOI: 10.1007/s00706-022-02891-2
- [10] Ebnesajjad, S. *Surface Tension and its measurement*. *En Handbook of Adhesives and Surface Preparation. Technology, Applications and Manufacturing Plastics Design Library*. Ebnesajjad, S. Ed. William Andrew: Oxford, **2011**; pp 21–30.
- [11] Mukerjee, P., Mysels, K. J. *Critical micelle concentrations of aqueous surfactants systems*, Natl. Std. Ref. Data Ser.; National Bureau of Standards: Washington D. C. **1971**; pp. 8 -11
- [12] Soto, F. *Estudio electroquímico para la determinación de la concentración micelar crítica del bromuro de cetilmetilamonio, docecilsulfato sódico, tween 80, pluronic f127 y tritón x-100*. Tesis de licenciatura en química, Universidad Nacional Autónoma de México, CDMX, 2018. <https://repositorio.unam.mx/contenidos/184388> (Consultado el 17-09-2022)
- [13] Van Benschoten, J. J., Lewis, J. Y., Heineman, W. R., Roston, D. A., Kissinger, P. T. *Cyclic voltammetry experiment*. *J. Chem. Educ.* **1983**, 60 (9), 772. DOI: 10.1021/ed060p772
- [14] Gerber, R., Oberholzer, M., Frech, C. M. *Cyanation of aryl bromides with $K_4[Fe(CN)_6]$ catalyzed by dichloro[bis{1-(dicyclohexylphosphanyl)piperidine}] palladium, a molecular source of nanoparticles, and the reactions involved in the catalyst-deactivation processes*. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 2978 – 2986 DOI: 10.1002/chem.201102936.
- [15] Schulz, J.; Horký, F.; Císařová, I.; Štěpnička, P. *Synthesis, structural characterization and catalytic evaluation of anionic phosphinoferrocene amidosulfonate ligands*. *Catalysts.* **2017**, 7 (6), 167. DOI: 10.3390/catal7060167.
- [16] Nikitin, O. M., Polyakova, O. V., Sazonov, P. K., Yakimansky, A. V., Goikhman, M. Y., Podeshvo, I. V., Magdesieva, T. V. *Polymer biquinolyI-containing complexes of Pd(II) as efficient catalysts for*

cyanation of aryl and vinyl halides with $K_4Fe(CN)_6$. New J. Chem. **2016**, 40 (12), 10465–10473. DOI: 10.1039/c6nj02345b.

- [17] Sociedad Argentina de citología. *Ficha – Coloración de Perls*. <https://sociedaddecitologia.org.ar/ficha-coloracion-de-perls/> (Consultado el 4 mayo de 2023)
- [18] Meguro, R., Asano, Y., Odagiri, S., Li, C., Iwatsuki, H., Shoumura, K., *Nonheme-iron histochemistry for light and electron microscopy: a historical, theoretical and technical review*. Arch. Histol. Cytol. **2007**, 70 (1), 1-19. DOI: 10.1679/aohc.70.1.
- [19] Vinicas. *Ferrocianuro de potasio. Cap. 8 Estabilización físico – química*. http://www.vinicas.cl/pdf/ferrocianuro_potasio.pdf (Consultado el 4 mayo de 2023)
- [20] DOW. *ECOSURF™ EH-9 (90% Actives) Surfactant*. <https://www.dow.com/es-es/pdp.ecosurf-eh-9-90-actives-surfactant.129195z.html#overview> (Consultado el 4 mayo de 2023)
- [21] DOW. *ECOSURF™ EH-6 Surfactant*. <https://www.dow.com/es-es/pdp.ecosurf-eh-6-surfactant.119085z.html#overview> (Consultado el 4 mayo de 2023)
- [22] DOW. *ECOSURF™ EH-3 Surfactant*. <https://www.dow.com/es-es/pdp.ecosurf-eh-3-surfactant.119087z.html#overview> (Consultado el 4 mayo de 2023)
- [23] Afirm Group. *Alkylphenol ethoxylates (APEOs)*. Chemical information sheet, marzo **2021**. https://afirm-group.com/wp-content/uploads/2021/07/afirm_alkylphenol_ethoxylates_v2.pdf (Consultado el 4 mayo de 2023)
- [24] Zuñiga, R. *Caracterización y comparación de propiedades fisicoquímicas relevantes en el desempeño de tensoactivos no iónicos de mayor consumo en la industria textil, agroquímica y de limpieza y tres tensoactivos biodegradables producidos por DOW Chemical Company*. Tesis de licenciatura en química, Universidad Nacional Autónoma de México, CDMX, **2017**.

- <https://repositorio.unam.mx/contenidos/370206> (Consultado el 17-09-2022).
- [25] DOW. *ECOSURF™ EH-3 Surfactant Technical Data Sheet*. <https://www.dow.com/es-es/document-viewer.html?docPath=/content/dam/dcc/documents/en-us/productdatasheet/119/119-02241-01-ecosurf-eh3-surfactant-tds.pdf> (Consultado el 4 mayo de 2023)
- [26] DOW. *ECOSURF™ EH-6 Surfactant Technical Data Sheet*. <https://www.dow.com/es-es/document-viewer.html?docPath=/content/dam/dcc/documents/en-us/productdatasheet/119/119-02242-01-ecosurf-eh-6-surfactant-tds.pdf> (Consultado el 4 mayo de 2023)
- [27] DOW. *ECOSURF™ EH-9 (90% Actives) Surfactant Hoja de Datos Técnicos*. <https://www.dow.com/es-es/document-viewer.html?docPath=/content/dam/dcc/documents/en-es/productdatasheet/119/119-02266-05-ecosurf-eh9-90-actives-surfactant.pdf> (Consultado el 4 mayo de 2023)
- [28] Hartley, G. S., Collie, B, Samis. C. S. *Transport numbers of paraffin-chain salts in aqueous solution*. *Trans. Faraday Soc.* **1936**, 32, 795-815. DOI: 10.1039/TF9363200795
- [29] Hartley, G. S. *The critical concentration for micelles in solutions of cetane sulfonic acid*. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58 (12), 2347 – 2354.
- [30] Houk, K. N., Hunter, C. A., Krische, M. J., Lehn, J. M., Ley, S. V., Olivucci, M., Yamamoto, H. *Topics in Current Chemistry; Micelles*, Vol. 87; Springer-Verlag: Würzburg, **1980**; pp. 3-57
- [31] Guzmán, N. M., Fernández, J. F., Parada, M., Orbegozo, C., Rodríguez, M. A., Padrón, A., Thöming, J. *Efecto del catión, del anión y del co-ión sobre la agregación de líquidos iónicos en solución acuosa*. *Química Nova* **2010**, 33 (8), 1703–1708. DOI: 10.1590/s0100-40422010000800016
- [32] U. Herrmann, M. Kahlweit, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1973**, 77, 1119.

- [33] Israelachvili, J. N., Mitchell, D. J., Ninham, B. W. (1976). *Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers*. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **1976**, 72, 1525–1568. DOI: 10.1039/f29767201525
- [34] Butt, H. J., Graf, K., Kappl, M. *Physics and chemistry of interfaces*, John Wiley & Sons: Weinheim, **2003**; pp. 250 – 257.
- [35] Mabbott, G. A. *An introduction to cyclic voltammetry*. J. Chem. Educ. **1983**, 60 (9), 697. DOI: 10.1021/ed060p697
- [36] Kissinger, P. T., Heineman, W. R. *Cyclic voltammetry*. J. Chem. Educ. **1983**, 60 (9), 702. DOI: 10.1021/ed060p702
- [37] Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., Dempsey, J. L. *A practical beginner's guide to cyclic voltammetry*. J. Chem. Educ. **2017**, 95 (2), 197–206. DOI: 10.1021/acs.jchemed.7b00361
- [38] Van Benschoten, J., Lewis, J. Y., Heineman, W. R., Roston, D. A., Kissinger, P. T. *Cyclic voltammetry experiment*. J. Chem. Educ. **1983**, 60 (9), 772 - 776
- [39] Garcia-Armada, P., Losada, J., de Vicente-Perez, S. *Cation analysis scheme by differential pulse polarography*. J. Chem. Educ. **1996**, 73, 544–547, 10.1021/ed073p544.
- [40] Šeruga, M.; Novak, I., Jakobek, L. *Determination of polyphenols content and antioxidant activity of some red wines by differential pulse voltammetry, HPLC and spectrophotometric methods*. Food Chem. **2011**, 124, 1208–1216, DOI: 10.1016/j.foodchem.2010.07.047.
- [41] Leandro, K. C., Moreira, J. C., Farias, P. A. M. *Differential pulse voltammetric studies on Lamivudine: An antiretroviral drug*. Am. J. Anal. Chem. **2013**, 4, 47–51, DOI: 10.4236/ajac.2013.46A007.
- [42] Crespi, F.; Sharp, T., Maidment, N. T., Marsden, C. A. *Differential pulse voltammetry: Simultaneous in vivo measurement of ascorbic acid*,

catechols and 5-Hydroxyndoles in the rat striatum. Brain Res. **1984**, 135–138, DOI: 10.1016/0006-8993(84)91192-2.

- [43] Padilla, Z. *Optimización de los parámetros para la determinación de Pb²⁺, Cd²⁺ y Zn²⁺ en muestras de agua por voltamperometría de redisolución anódica*. Tesis de licenciatura en química, Universidad Nacional Autónoma de México, CDMX, **2015**. https://tesiuam.dgb.unam.mx/F?func=direct¤t_base=TES01&doc_number=000737786 (recuperado el 17-09-2022)
- [44] Simoska, O., Minter, S. D. *Techniques in Electroanalytical Chemistry*; ACS in focus. American Chemical Society: Washington D.C., **2022**. DOI: 10.1021/acsinfocus.7e5021.
- [45] Molina, A., Gonzalez, J., *Pulse voltammetry in physical electrochemistry and electroanalysis theory and applications*; Monographs in electrochemistry. Springer: Londres. **2016**; pp 464 – 499. DOI: 10.1007/978-3-319-21251-7.
- [46] Miller, J. N., Miller, J. *Estadística y quimiometría para química analítica*. 4ª Ed; Capella, I. Eds. Pearson Educación: Madrid. **2002**; pp. 143-146.
- [47] Novelo-Torres, A. M., Gracia-Fadrique, J. *Concentración micelar crítica mediante la ecuación de adsorción de Gibbs*. Educ. Química. **2005**; 16 (1), 63-67. DOI: 10.22201/fq.18708404e.2005.1.66139.
- [48] Garti, N., Aserin, A. *Effect of hydrophobic chain on cmc in ethoxylated surfactants*, J. Disp. Sci. Tech. **1986**, 7 (1), 81-93. DOI: 10.1080/01932698608943450
- [49] Rincón-Romero, J. F., Ríos, F., Reyes-Requena, A., Luzón-González, G., García-López, A. I. *Surface and thermodynamics properties of commercial fatty-alcohol ethoxylate surfactants*. J. Mol. Liq. **2023**, 376, 121396. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.121396.
- [50] Tadros, T. *Critical Micelle Concentration*. en: Tadros, T. (eds) Encyclopedia of Colloid and Interface Science. Springer, Berlin, Heidelberg, **2013**. DOI:10.1007/978-3-642-20665-8_60.

[51] Vega, G., Vega, V., Chávez, L., Montaña R., García, F. *Comisión de control analítico y ampliación de cobertura. criterios para la validación de métodos fisicoquímicos*; Guía de validación; secretaria de salud: México, **2011**; 16 - 20

9. Apéndice.

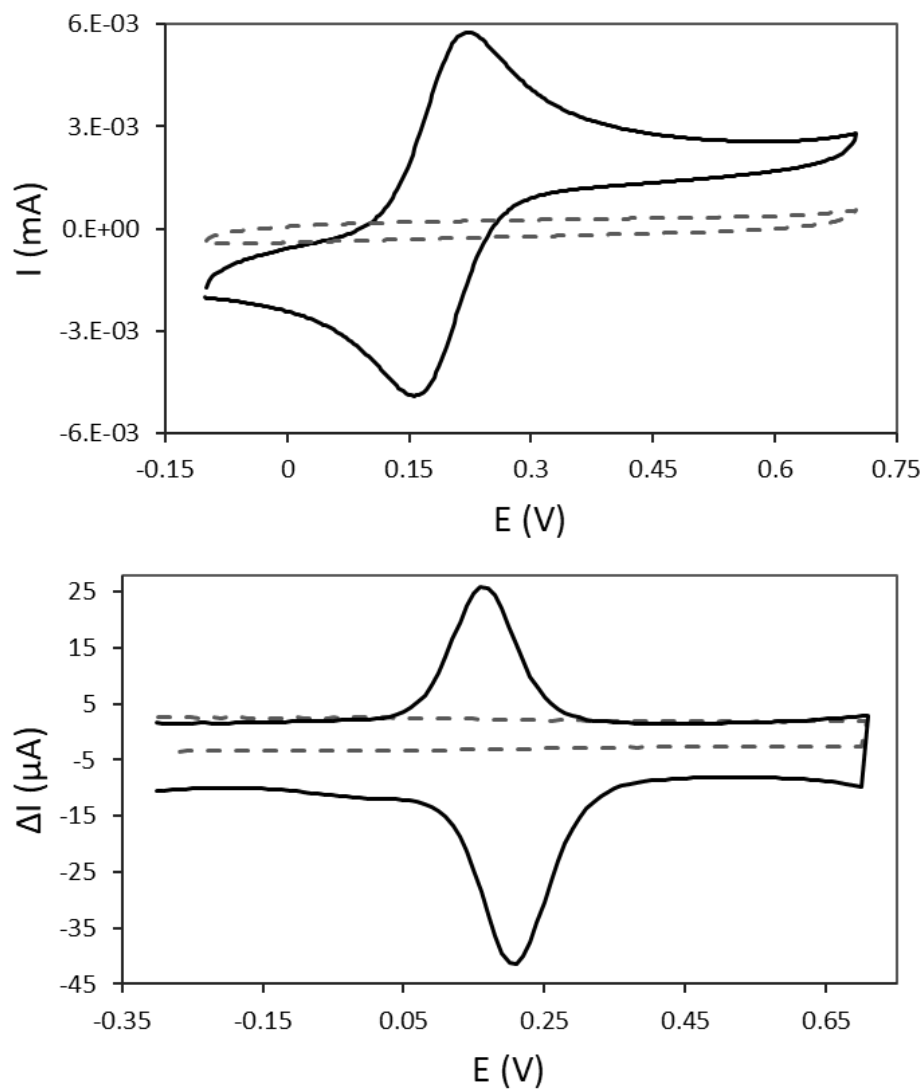


Gráfico A1. Arriba voltamperograma de VAC, abajo VDP, voltamperogramas del tensoactivo Ecosurf EH-6 concentración 66.9 mM y electrolito soporte KCl 0.1 M (línea punteada), voltamperograma de la sonda molecular ferrocianuro de potasio 500 μM y electrolito soporte KCl 0.1 M (línea sólida). Ambos voltamperogramas punteados no muestran señal, por lo que el tensoactivo no es electroactivo.

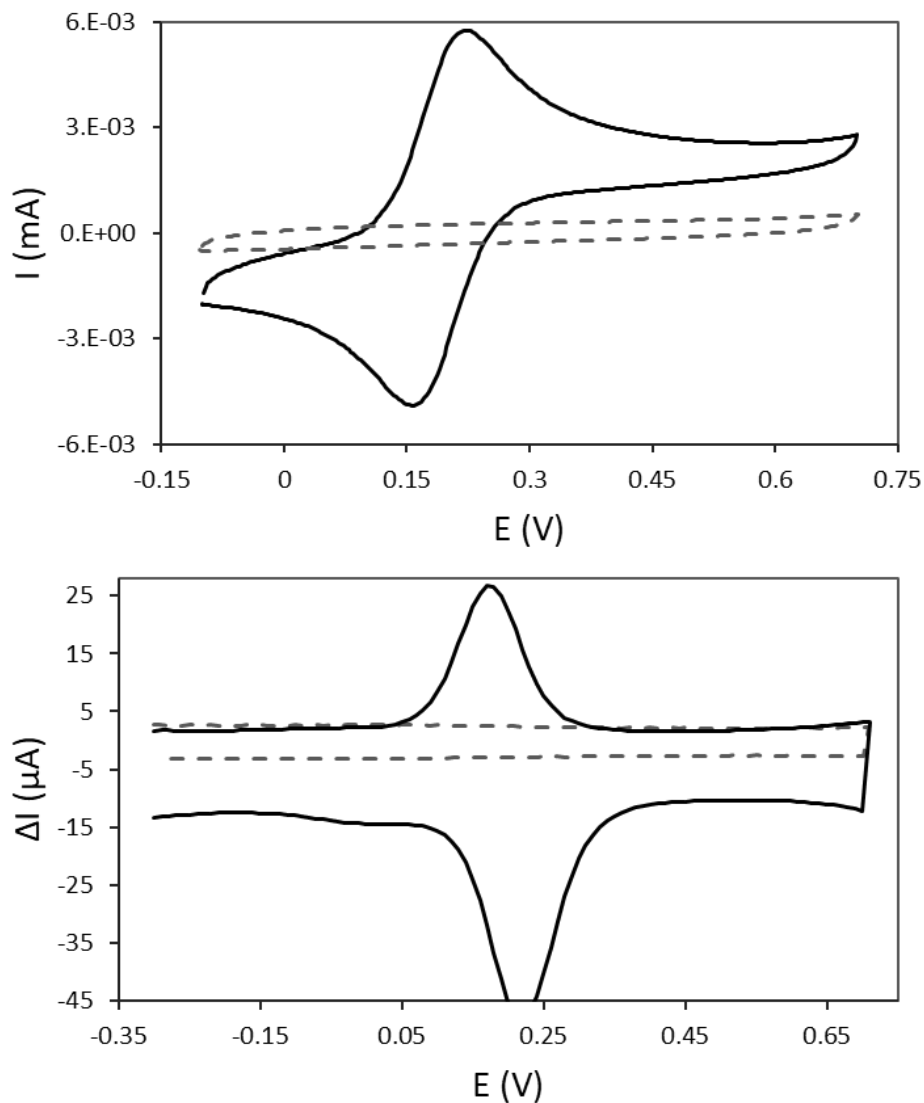


Gráfico A2. Arriba voltamperograma de VAC, abajo VDP, voltamperogramas del tensoactivo Ecosurf EH-9 concentración 65.6 mM y electrolito soporte KCl 0.1 M (línea punteada), voltamperograma de la sonda molecular ferrocianuro de potasio 500 μM y electrolito soporte KCl 0.1 M (línea solida). Ambos voltamperogramas punteados no muestran señal, por lo que el tensoactivo no es electroactivo.

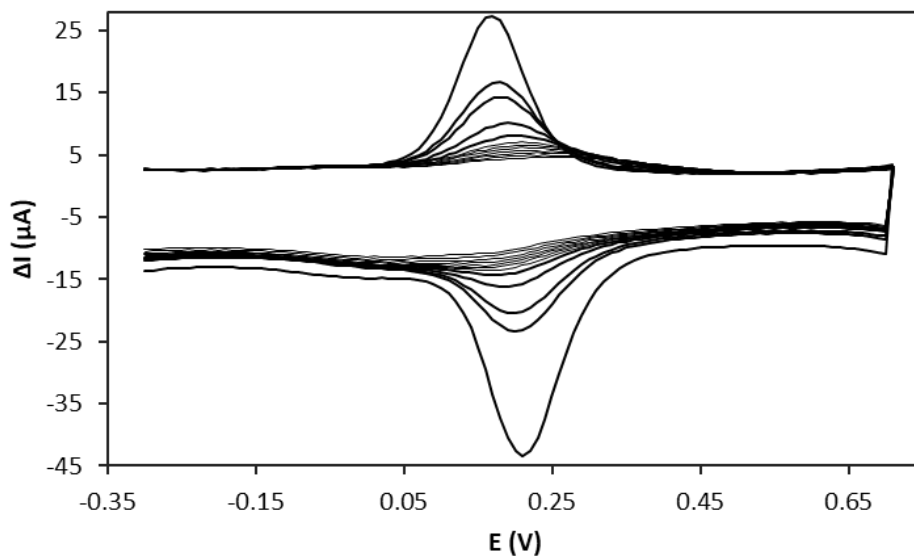


Gráfico A3. Ejemplo de experimento con una disolución 500 μM de ferrocianuro de potasio ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) / 0.1 M Cloruro de potasio (KCl) solo con adiciones de 20 μL (0.1758 mM) de tensoactivo Ecosurf® EH-3.

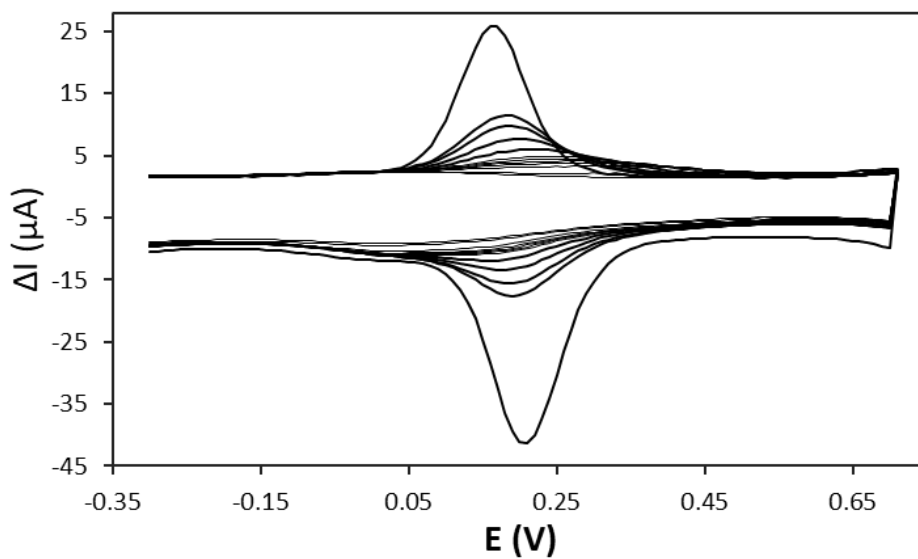


Gráfico A4. Ejemplo de experimento con una disolución 500 μM de ferrocianuro de potasio ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) / 0.1 M Cloruro de potasio (KCl) solo con adiciones de 20 μL (0.1758 mM) de tensoactivo Ecosurf® EH-6.

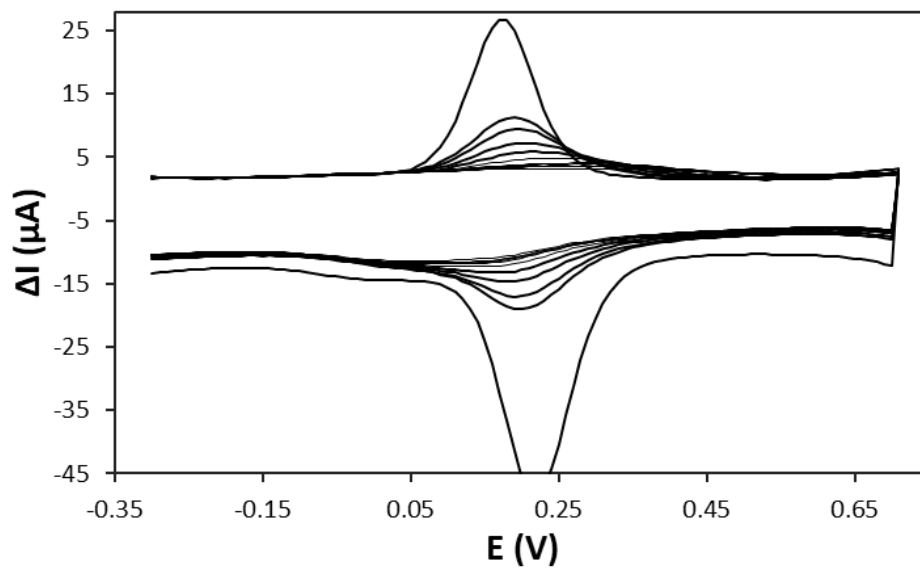


Gráfico A5. Ejemplo de experimento con una disolución 500 μM de ferrocianuro de potasio ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) / 0.1 M Cloruro de potasio (KCl) solo con adiciones de 20 μL (0.1758 mM) de tensoactivo Ecosurf® EH-9.

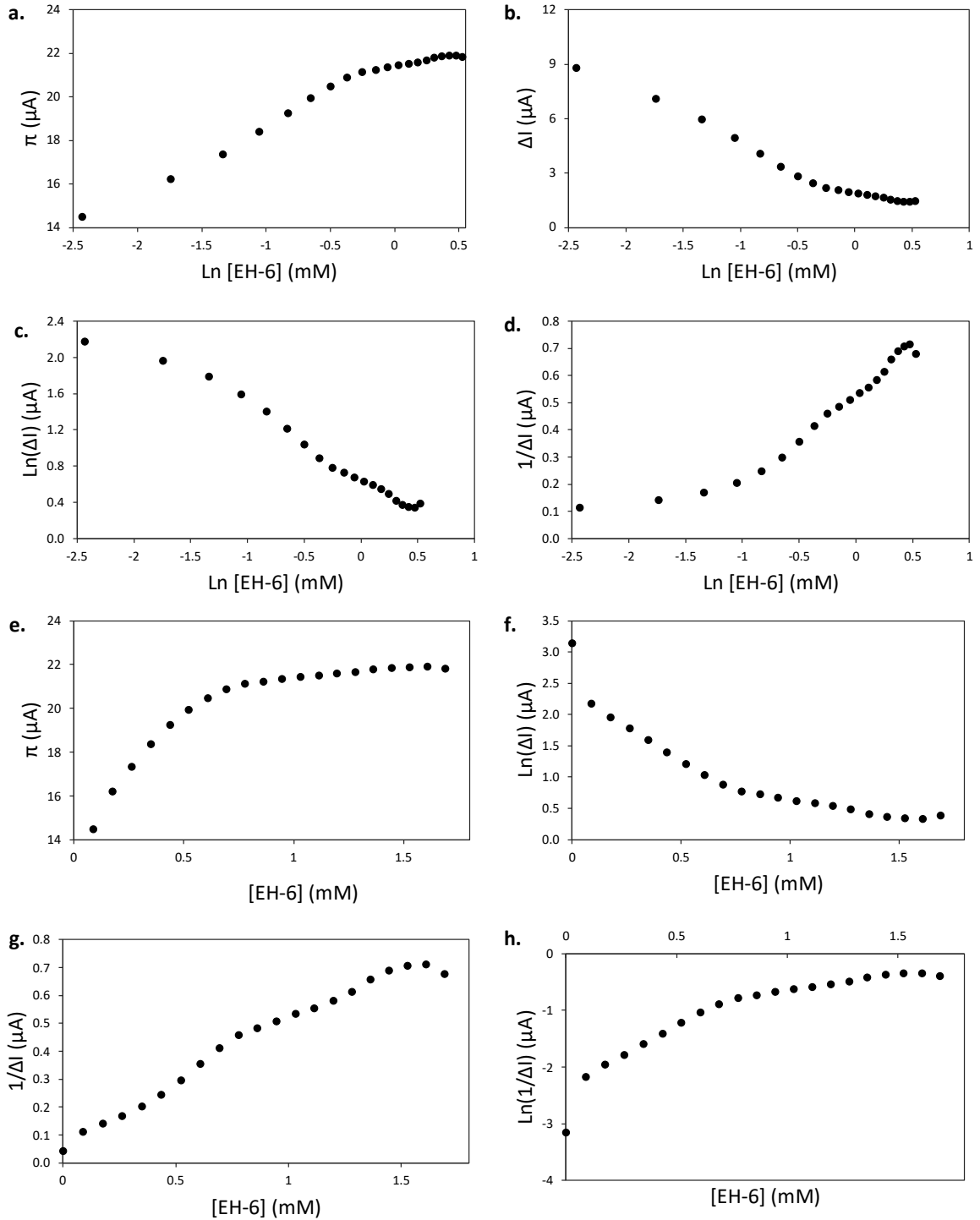


Gráfico A6. Las ocho propuestas para la representación de los datos del Ecosurf EH-6 (a) π vs $\text{Ln}[\text{EH-6}]$; (b) ΔI vs $\text{Ln}[\text{EH-6}]$; (c) $\text{Ln}(\Delta I)$ vs $\text{Ln}[\text{EH-6}]$; (d) $1/\Delta I$ vs $\text{Ln}[\text{EH-6}]$; (e) π vs $[\text{EH-6}]$; (f) $\text{Ln}(\Delta I)$ vs $[\text{EH-6}]$; (g) $1/\Delta I$ vs $[\text{EH-6}]$; (h) $\text{Ln}(1/\Delta I)$ vs $[\text{EH-6}]$.

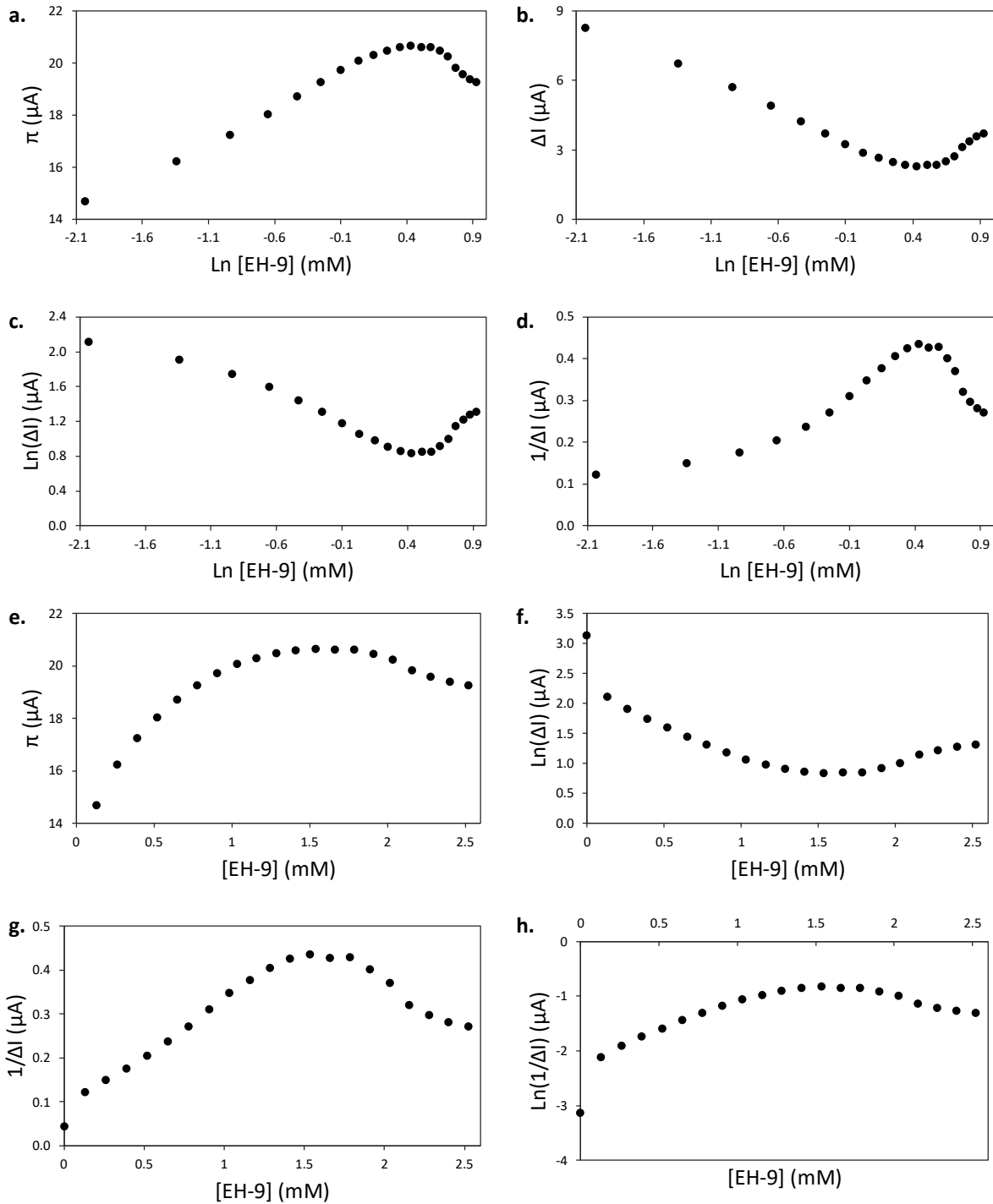


Gráfico A7. Las ocho propuestas para la representación de los datos del Ecosurf EH-9 (a) π vs $\text{Ln}[\text{EH-9}]$; (b) ΔI vs $\text{Ln}[\text{EH-9}]$; (c) $\text{Ln}(\Delta I)$ vs $\text{Ln}[\text{EH-9}]$; (d) $1/\Delta I$ vs $\text{Ln}[\text{EH-9}]$; (e) π vs $[\text{EH-9}]$; (f) $\text{Ln}(\Delta I)$ vs $[\text{EH-9}]$; (g) $1/\Delta I$ vs $[\text{EH-9}]$; (h) $\text{Ln}(1/\Delta I)$ vs $[\text{EH-9}]$.